

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR PIERRE PERROT
Ingénieur E.N.S.I.C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDES DOUBLES DE FER,
MAGNESIUM ET ALCALINO-TERREUX (STABILITE ET REDUCTION)

FERROELECTRICITE ET STRUCTURE CRISTALLINE

SOUTENUES LE FEVRIER 1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. AUBRY

Président

M. R. GIBERT

Examineurs

M. R. FAIVRE

1966

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR PIERRE PERROT

Ingénieur E.N.S.I.C.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES OXYDES DOUBLES DE FER,
MAGNESIUM ET ALCALINO-TERREUX (STABILITE ET REDUCTION)**

FERROELECTRICITE ET STRUCTURE CRISTALLINE

SOUTENUES LE FEVRIER 1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. AUBRY

Président

M. R. GIBERT

Examineurs

M. R. FAIVRE

1966

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

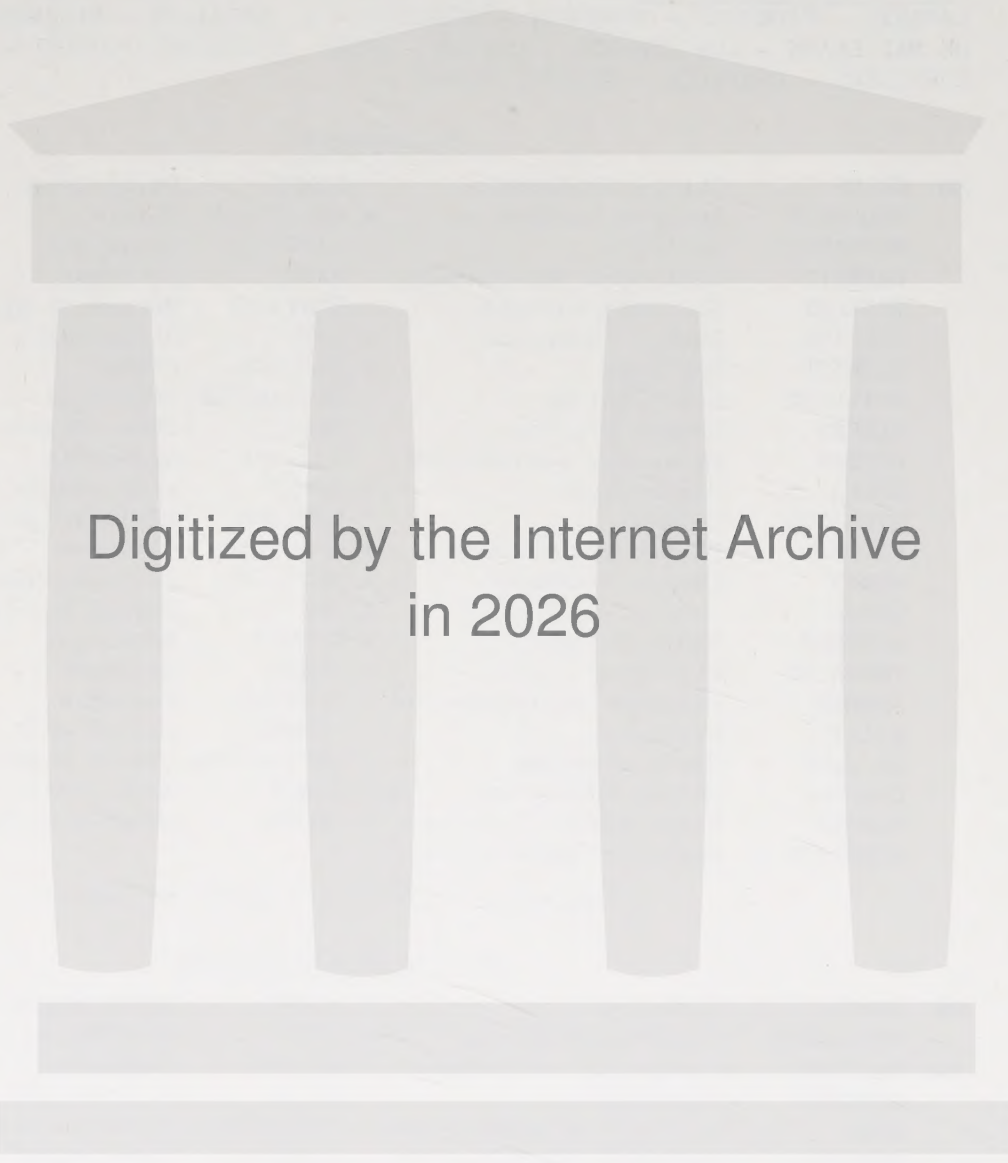
Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Professeurs

MM. URION	Chimie biologique	GAYET	Physiologie
DELSARTE	Analyse supérieure	* MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Botanique
CAPELLE	Mécanique rationnelle	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	* KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pedologie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chim. Organ. industrielle
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	* WEPPE	Minéralogie appliquée
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	* CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	* REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	* GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
SUHNER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul diff. et intégral
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	Meth. math. de la phys.
HEROLD	Chim. minér. Industr.	* GOSSE	Mécanique physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière		

* Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de conférences

MM. ROCCI	Géologie	VIGNES	Métallurgie
VUILLAUME	Psychophysiologie	Mlle HUET	Mathématiques S.P.C.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	DEVIOT	Physique du solide
GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie appl. (E.N.S.G.)
HORN	Physique propédeutique	BALESDENT	Thermod. chim. appl.
FRENTZ	Biologie animale	JANOT	Phys. M.P.C. (Epinal)
AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Pédologie et chim. agricole
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	CACHAN	Entomologie appl. (E.N.S.A.)
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	MARTIN	Chimie M.P.C.
FELDEN	Phys. théor. et nucléaire	MAYNARD	Physique M.G.P.
FLECHON	Physique M.P.C.		
N...	Probabilités et stat.	N...	Mathématiques M.P.C.
N...	Mécanique (I.S.I.N.)	N...	Mathématiques S.P.C.N.
N...	Mathématiques	N...	Mécan. des fluides (I.S.I.N.)
N...	Mécanique expérimentale	N...	Mathématiques appl.
N...	Génie chimique	N...	Physiologie animale



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0029

A MA FEMME

A MON FILS, A MA FILLE

Témoignage de profonde affection

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. AUBRY

DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES

Hommages respectueux

AVANT - PROPOS

Les recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

Il nous est particulièrement agréable d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir. Les conseils de tous ordres qu'il nous a toujours largement prodigués, l'intérêt bienveillant qu'il n'a jamais cessé de manifester à notre égard nous ont profondément touchés et encouragés.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur R. FAIVRE pour la sollicitude qu'il nous a témoignée en acceptant de nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique et en nous proposant notre second sujet de thèse.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur R. GIBERT de l'amabilité avec laquelle il a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous prions Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de croire à notre sincère gratitude pour les facilités dont l'école nous a fait bénéficier au cours de notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur A. HADNI de l'aide qu'il nous a obligeamment accordée en nous permettant d'utiliser les techniques de la Spectrométrie Infra-rouge.

Que Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique trouve ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour nous avoir acceptés dans cette Communauté.

Nous ne saurions passer sous silence l'aide et les conseils que nous ont apportés nos camarades de laboratoire, en particulier C. GLEITZER, chargé de Recherches au C.N.R.S., à qui nous devons beaucoup du présent travail.

.../...

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades : BOURRET, DUVAL, EVRARD, FROMONT, GERARDIN, GLEITZER, JEANNOT, KLEIN, MOREAU, ROQUES STREIFF, dont la fréquentation, n'étant pas limitée au seul domaine scientifique, nous a été si agréable et si utile.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel administratif et technique des différents services de l'école, principalement à C. GEORGEON, technicien au C.N.R.S. pour la compétence avec laquelle il a su nous aider dans la résolution de nos problèmes pratiques.

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail a été entrepris dans le but d'apporter notre contribution à l'étude des équilibres de phases à l'intérieur des systèmes ternaires Fe-M-O, ou quaternaires Fe-Mg-M-O, dans lesquels M représente un métal alcalino-terreux : Ca, Sr, Ba.

Pour cela, nous avons principalement examiné l'influence des différents oxydes alcalino-terreux sur les réactions de dismutation et d'oxydo-réduction du protoxyde de fer pur ou des solutions solides de magnésio-wüstite. Nous avons également défini les structures, les pressions d'oxygène et les domaines d'existence des oxydes mixtes susceptibles de se former.

Le système Fe-Ca-O, dont l'intérêt pour les métallurgistes n'est pas à démontrer, a fait l'objet de très nombreuses études expérimentales ; mais il reste encore des points mal éclaircis, principalement en ce qui concerne la disposition relative des différents domaines triphasés et la solubilité de la chaux dans le protoxyde de fer. Nous avons donc repris cette question et, à la lumière des résultats antérieurement acquis, nous proposons une représentation des phases à l'intérieur du quadrilatère $\text{Fe-CaO-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$, suivant la température considérée.

Nous étudions ensuite la réductibilité des oxydes de fer en présence de SrO et de BaO, ce qui nous a permis d'établir les diagrammes ternaires Fe-Sr-O et Fe-Ba-O. Ceux-ci n'ont, jusqu'à présent, jamais fait l'objet d'investigations systématiques, quoique les composés barytiques riches en oxyde ferrique, soient très étudiés en raison de leurs propriétés ferromagnétiques.

L'action de la chaux sur les solutions solides FeO-MgO ("magnésio-wüstite") n'avait également jamais été envisagée. Nous avons mesuré la solubilité de la chaux en fonction de la teneur en magnésie et de la température, puis nous avons déterminé dans quelles conditions l'addition d'un excès de chaux amenait la dismutation du protoxyde de fer.

Nous avons pu généraliser nos résultats au problème de l'action des oxydes de baryum et de strontium sur les solutions solides de magnésio-wüstite, et par suite, en nous appuyant sur les diagrammes Fe-M-O établis précédemment,

.../...

déterminer les équilibres de phase dans les systèmes quaternaires Fe-Mg-M-O (M=Ca,Sr,Ba). Les températures auxquelles nous travaillons sont celles pour lesquelles on n'observe pas l'apparition d'une phase liquide.

Notre travail, qui de plus a nécessité la mise au point d'un dosage du fer métal en présence d'oxydes alcalino-terreux, comporte trois parties :

PREMIERE PARTIE

METHODES D'INVESTIGATION UTILISEES

Chapitre 1	: Principes et Appareillage	5
Chapitre 2	: Détermination du fer sous ses trois états	13
Chapitre 3	: Détermination des alcalino-terreux	18

DEUXIEME PARTIE

LES SYSTEMES OXYDES DE FER - OXYDE ALCALINO-TERREUX

Chapitre 4	: Le Système Fe-Ca-O	26
Chapitre 5	: Le Système Fe-Sr-O	43
Chapitre 6	: Le Système Fe-Ba-O	53

TROISIEME PARTIE

LES REACTIONS "MAGNESIOWUSTITE" - OXYDE ALCALINO-TERREUX

Chapitre 7	: Le Système Fe-Mg-Ca-O	70
Chapitre 8	: Le Système Fe-Mg-Sr-O	85
Chapitre 9	: Le Système Fe-Mg-Ba-O	89

CONCLUSION

P R E M I E R E P A R T I E

M E T H O D E S D ' I N V E S T I G A T I O N U T I L I S E E S

INTRODUCTION

Nous étudions les équilibres de phase à l'intérieur d'un système Fe-M-O en suivant par l'analyse chimique et radiocristallographique les étapes de la réduction d'un mélange Fe_2O_3 -MO soumis à diverses atmosphères oxydo-réductrices H_2 - H_2O .

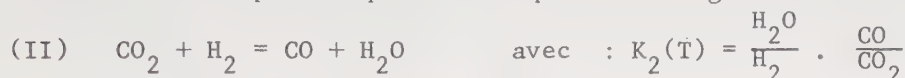
A chacune de ces compositions gazeuses correspond une pression partielle d'oxygène que l'on calcule au moyen de l'équation de formation de l'eau :



$$\text{d'où :} \quad \log p_{\text{O}_2} = 2 \log \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} - 2 \log K_1(T)$$

Les pressions d'oxygène sont exprimées en atmosphère.

Les équilibres d'oxydo-réduction déterminés dans la littérature sont souvent obtenus au moyen d'atmosphères CO-CO₂ ; nous les relierons aisément à nos résultats par l'équation d'équilibre du gaz à l'eau :



$$\text{d'où} \quad \log \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2} = \log \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} + \log K_2(T)$$

Les tables publiées par le "National Bureau of Standard" donnent $K_1(T)$ qui est la constante de formation de l'eau ainsi que les constantes de formation de CO et de CO₂ avec lesquelles nous pouvons calculer $K_2(T)$.

Le tableau suivant donne les valeurs de $K_1(T)$ et de $K_2(T)$ que nous utiliserons par la suite dans nos calculs.

t °C.	700	800	900	1000	1100	1200	1300
log $K_1(T)$	10,44788	9,17908	8,13293	7,26670	6,52595	5,86617	5,2731
log $K_2(T)$	0,19604	0,01860	1,87742	1,76477	1,67155	1,59134	1,51940

Une seconde méthode d'étude des équilibres de phase consiste à chauffer sous vide ou sous atmosphère inerte (azote ou argon désoxygéné) un mélange représentatif d'un point du diagramme ternaire. Les produits de la réaction sont ensuite examinés aux rayons X et l'analyse chimique du mélange (Fe°, Fe'', Fe''') doit montrer que son degré moyen d'oxydation n'a pas varié. Cette méthode très utile permet de confirmer la disposition des phases obtenue par les études de réduction.

CHAPITRE 1 : PRINCIPES ET APPAREILLAGE.

A - PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

1° Mélanges destinés à être réduits

Leur principale qualité est l'homogénéité, mais il n'est pas nécessaire que leur degré d'oxydation soit bien défini, puisque le résultat de la réduction n'en dépend pas.

Mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$: Nous calcinons à 1000°C . des oxalates coprécipités par réaction de double décomposition entre : d'une part l'oxalate d'ammonium et d'autre part le sulfate double de fer (II) et d'ammonium (sel de Mohr) et le sulfate de magnésium. Les réactifs de départ sont des produits "Prolabo" de qualité R.P.

Mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) : Nous calcinons à 1000°C . des mélanges intimes oxalate ferreux-oxalate alcalino-terreux préparés séparément ou oxyde ferrique-carbonate alcalino-terreux. C'est ainsi que nous préparons divers échantillons $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-MO}$ dans lesquels le rapport Fe/Mg doit être maintenu constant.

2° Mélanges destinés à être décomposés :

Il s'agit en général de mélanges FeO-MO ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ou FeO-ferrite alcalino-terreux que l'on chauffe sous vide ou sous atmosphère inerte pour préciser la composition des phases en un point déterminé du diagramme $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3\text{-MO}$, ou pour étudier la dismutation du protoxyde de fer en présence d'oxyde ou de ferrite alcalino-terreux.

Le degré d'oxydation du mélange doit rester constant pendant la réaction, et en particulier, on doit éviter la carbonatation rapide à l'air des oxydes alcalino-terreux.

Les mélanges intimement broyés, avant d'être chauffés, sont comprimés et mis sous forme de pastille par passage sous une presse développant une pression de 20 tonnes/cm^2 .

Nomenclature

L'expression "ferrate (III)" ou, plus simplement "ferrite", d'un emploi universel n'est cependant pas correcte, les composés que l'on désigne ainsi n'étant pas les sels d'un acide hypothétique, mais véritablement des oxydes doubles de fer (III) et d'un autre métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple.

.../...

Mais ces termes sont d'un emploi commode et de plus, ne sauraient prêter à aucune confusion. Ainsi, les expressions "ferrite dicalcique", "ferrite monocalcique", "ferrite hémicalcique" désignent sans ambiguïté les corps de formule respective : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et $2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Nous n'avons donc pas cru devoir abandonner le terme "ferrite" dans la suite de cet exposé.

Notons que nous trouvons parfois les expressions de "métaferrite" et d'"orthoferrite" pour désigner les composés respectifs $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MO}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MO}$, M représentant un métal bivalent.

B - LA REDUCTION

1° Principe

L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ de composition constante. Le mélange gazeux est obtenu en saturant de vapeur d'eau un courant d'hydrogène suivant la technique décrite par BERTHET (73). Soit $p_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du saturateur, et P la pression atmosphérique. Nous avons :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Pour obtenir des mélanges très riches en vapeur d'eau, nous pouvons amener la température du saturateur au voisinage de 100°C ., mais alors, une faible variation de la pression atmosphérique amènera une forte variation du rapport $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$. Il est préférable d'utiliser un mélange $\text{H}_2 - \text{N}_2$ contenant de 5 à 10 % H_2 . Soit $x = p_{\text{H}_2}/p_{\text{N}_2}$ la composition du mélange gazeux. Nous avons :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{x + 1}{x} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{P - p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Lorsque x est suffisamment petit, nous pouvons obtenir des atmosphères très oxydantes, mais les réactions sont, dans ce cas, beaucoup plus lentes.

Nous employons deux types d'appareil suivant que nous travaillons aux températures supérieures ou inférieures à 1100°C .. Ils répondent aux conditions suivantes :

- Composition constante du mélange gazeux assurée pendant toute

.../...

la durée de la préparation.

- Composition gazeuse homogène, autrement dit, il n'y a pas de diffusion thermique due au gradient de température. Nous verrons toutefois que cette condition est plus difficile à remplir lorsque nous travaillons à haute température avec un four vertical.

- Trempe efficace pour que les produits finaux soient stabilisés à température ambiante dans l'état sous lequel ils étaient à haute température.

2° Réduction aux basses températures ($t < 1100^{\circ}\text{C.}$)

a) Saturation du courant gazeux

L'hydrogène industriel du commerce dont le débit est régulé par une soupape à phtalate de butyle (fig. 1) est tout d'abord désoxygéné par passage dans un four à cuivre à 500°C. Il traverse ensuite un saturateur, c'est-à-dire une colonne à garnissage remplie d'eau dont la température est maintenue supérieure de quelques degrés à celle définie par le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ que l'on veut obtenir. La colonne est reliée par un siphon à un vase Deville extérieur qui maintient le niveau d'eau constant.

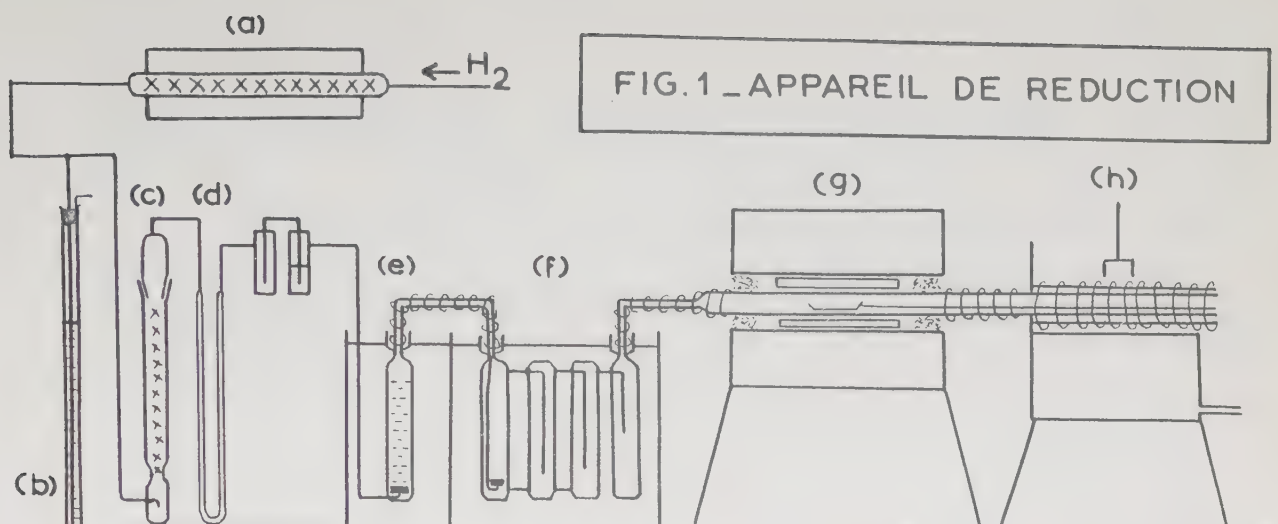
Ensuite, dans un condenseur constitué par une suite de trois colonnes à garnissage, dont la température, définie par la pression partielle de vapeur d'eau désirée est réglée à $0,1^{\circ}\text{C.}$ près, le mélange $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ constitué dans le saturateur perd son excès de vapeur d'eau par condensation. Une quatrième colonne vide est destinée à éviter les entraînements vésiculaires ; l'ensemble plonge dans un bain de glycérine thermostaté et la régulation de la température se fait par un système thermomètre "Vertex"-relais au mercure. (fig. 2).

Ce système de saturation du courant gazeux présente l'avantage d'éliminer totalement les pertes de charges à l'intérieur du saturateur. La pression totale : $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ est bien connue et égale à la pression atmosphérique. La pression partielle de vapeur d'eau dans le mélange est fixée et ne dépend que de la température du saturateur.

b) Four et dispositif de trempe

Le mélange gazeux, circulant avec un débit de 2 litres/heure environ, passe ensuite dans un four électrique horizontal dont la régulation est assurée par un système dilatométrique du type "Chevenard" ; un noyau d'acier réfractaire assure un faible gradient de température à l'intérieur du four ;

.../...



- | | | | |
|-----|------------------------------|-----|----------------------|
| (a) | Four à Cuivre (500°C.) | (e) | Présaturateur |
| (b) | Soupape à Phtalate de Butyle | (f) | Condenseur |
| (c) | Dessechant : $Mg(ClO_4)_2$ | (g) | Four régulé |
| (d) | Colonne de billes de verre | (h) | Dispositif de trempe |

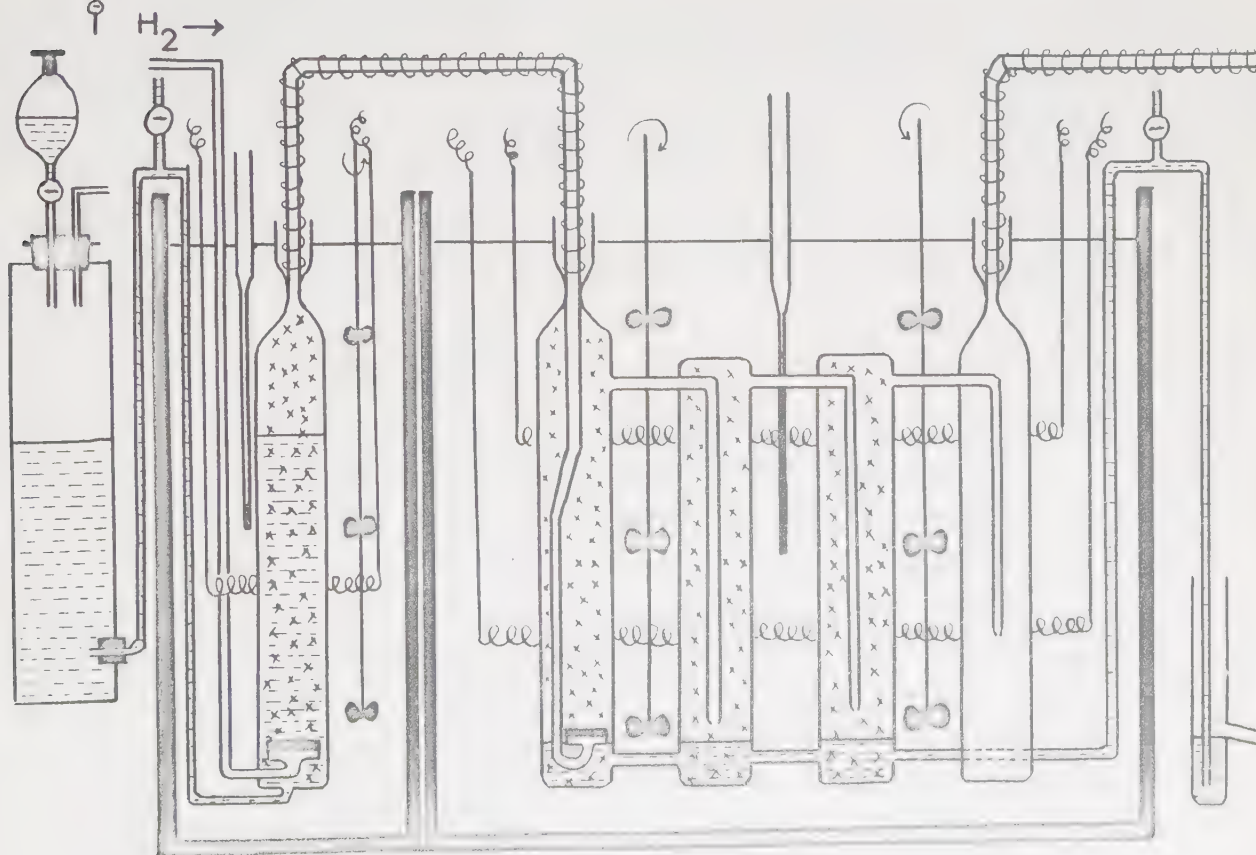


FIG.2 - SATURATEUR ET CONDENSEUR

celle-ci, d'une remarquable constance, peut être maintenue pendant plusieurs mois à $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

La partie du tube laboratoire située à l'extérieur du four est portée à une température voisine de 100°C . par un manchon chauffant amovible, afin d'éviter toute condensation de vapeur d'eau qui aurait pour effet de perturber l'atmosphère oxydo-réductrice du four.

La trempe est effectuée en tirant la nacelle dans cette partie de l'appareil qui est simultanément arrosée d'eau froide, le manchon chauffant ayant été retiré. On évite l'appel d'air créé par la condensation de l'eau dans le tube et par là même une oxydation parasite de l'échantillon en coiffant l'extrémité du tube d'un capuchon permettant l'envoi d'un fort contre-courant d'azote.

3° Réduction aux hautes températures ($t > 1100^{\circ}\text{C}$.)

a) Saturation du courant gazeux

Comme précédemment, l'hydrogène est désoxygéné et son débit régulé par une soupape à phtalate de butyle. Le saturateur est simplement constitué de trois colonnes à garnissage communiquant entre elles ainsi qu'avec un vase Deville extérieur qui maintient les niveaux d'eau constants ; une quatrième colonne vide arrête les entraînements vésiculaires ; un bain de glycérine thermostaté maintient le saturateur à une température constante réglée à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. près. (fig. 3).

b) Four et dispositif de trempe

Le mélange gazeux passe dans un four vertical. La résistance chauffante, en carbure de silicium (élément "Crusillite") est alimentée par un alternostat lui-même branché sur le secteur par l'intermédiaire d'un régulateur de tension. La température du four ainsi alimenté peut atteindre 1500°C . ; elle ne reste pas constante, mais baisse de quelques degrés par mois, ce qui ne constitue d'ailleurs pas une grave cause d'erreur.

L'échantillon est attaché à un mince ruban d'argent par l'intermédiaire d'un fil de platine ou de nichrome. La trempe s'effectue en fondant le ruban d'argent par passage d'un courant électrique ; l'échantillon tombe sur une plaque d'argent ou sur un bloc d'aluminium creusé parcouru par un fort contre-courant d'azote destiné à éviter une oxydation des produits de la réduction (fig. 4).

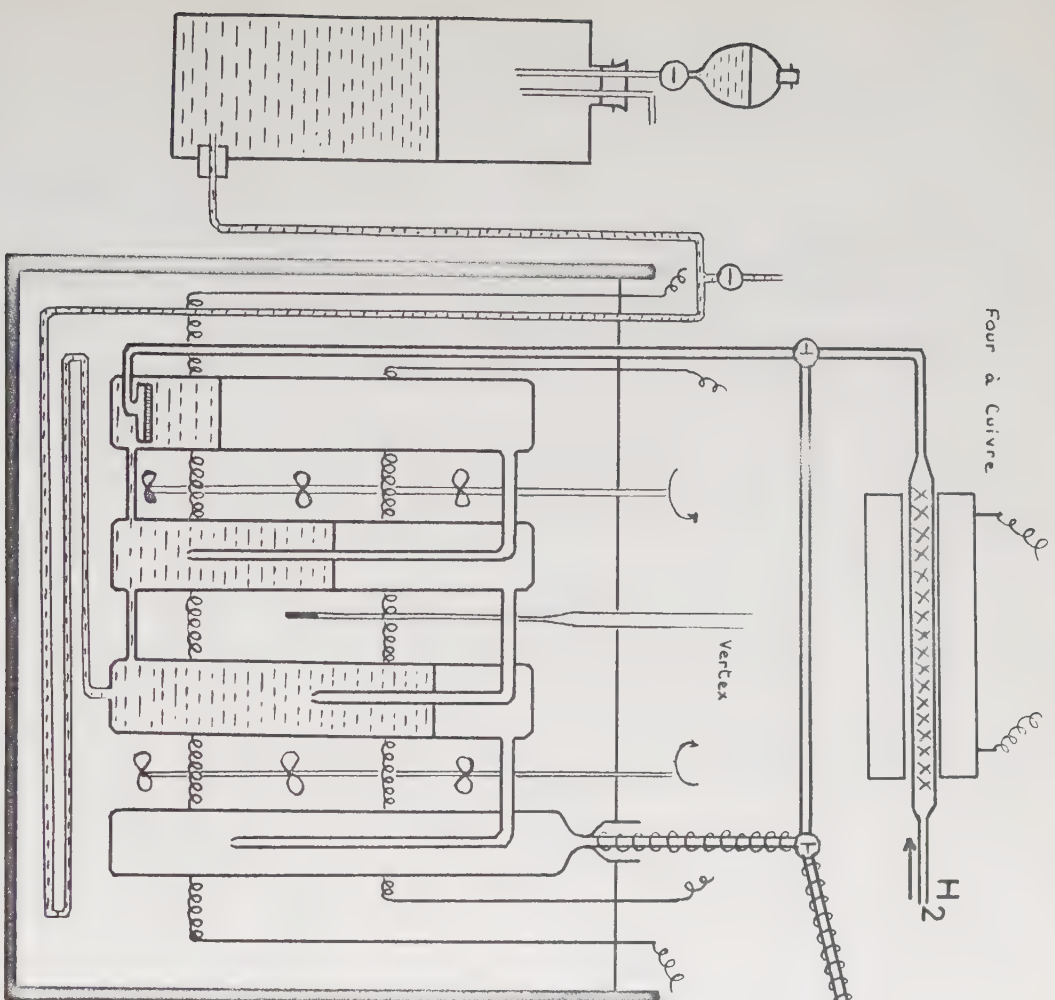


FIG. 3 - SATURATEUR.

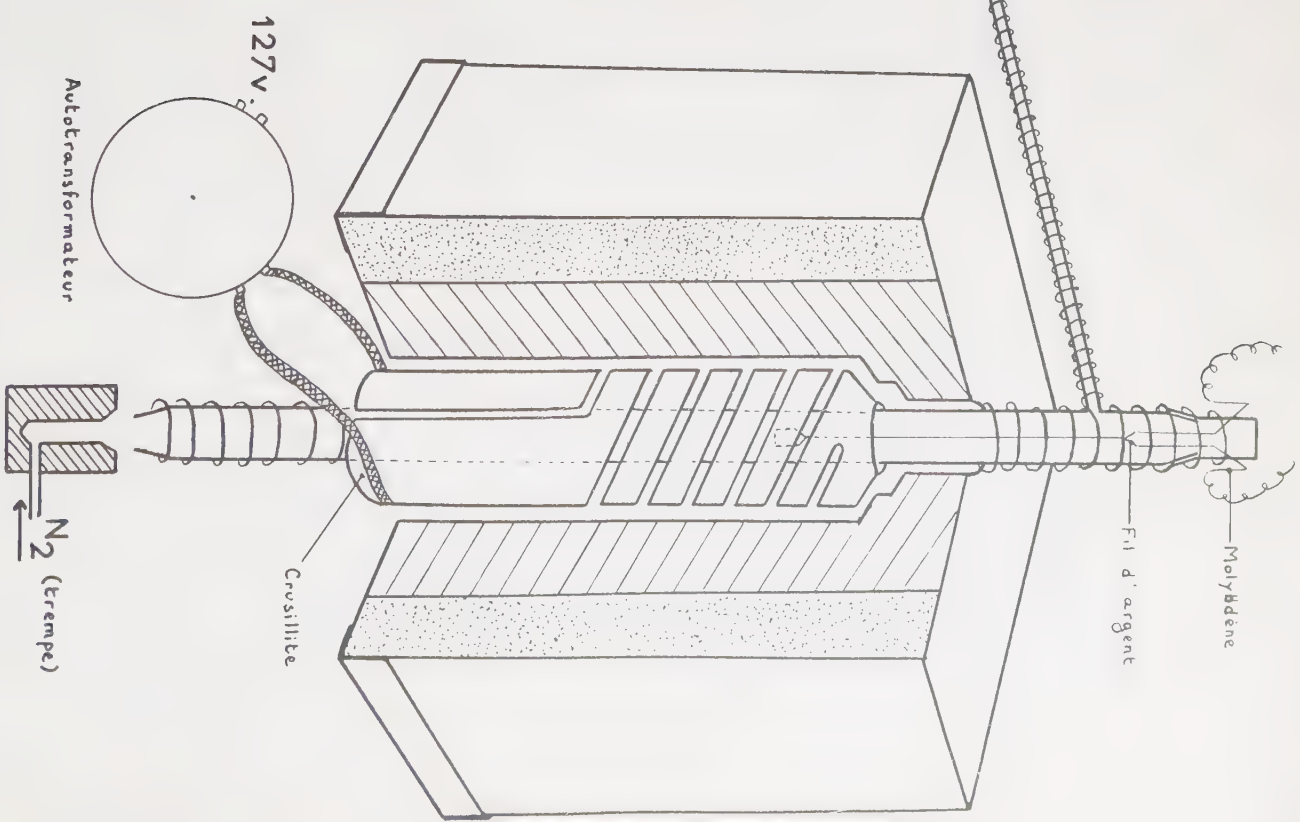


FIG. 4 - FOUR VERTICAL.

c) Creusets utilisés

L'argent est utilisable jusqu'à 900°C. et le cuivre jusqu'à 1050°C.; l'argent palladié (30 % Pd) qui commence à fondre vers 1150°C. ne résiste malheureusement pas aux conditions d'emploi et tombe très vite en poussière ; les métaux de la famille du platine ont l'inconvénient d'absorber du fer métal, car ils ont le même système cristallin.

Nous avons utilisé de petits creusets en alumine frittée, mais nous nous sommes aperçus qu'au dessus de 1200°C., nos produits passaient en solution dans l'alumine et réciproquement, le phénomène étant encore plus marqué lorsque nous nous trouvions en présence de produits fondus. Les clichés de rayons X faits sur des mélanges FeO-MgO-CaO fondus à 1300°C. dans un creuset d'alumine montraient nettement la présence d'hercynite.

Les creusets en magnésie frittée présentent les mêmes inconvénients dès la température de 1100°C. L'oxyde de béryllium résiste bien aux oxydes de fer, mais est attaqué par la vapeur d'eau à 1200°C.

Nous avons également utilisé des échantillons frittés sous une pression de 20 tonnes/cm² et soutenus dans le four par un simple ruban de rhodium d'une largeur de 4 mm. L'avantage d'un tel mode de soutien est de permettre une trempe excellente, l'échantillon étant ramené en quelques secondes à température ambiante, et de plus, les contacts avec le support sont réduits au minimum. Mais par contre, le mélange H₂-H₂O diffuse mal dans la pastille et les équilibres sont plus longs à atteindre. De plus, si les échantillons sont trop épais, la diffusion préférentielle de l'hydrogène amène une cause supplémentaire d'erreur qui n'est pas admissible lorsque l'on veut déterminer une constante d'équilibre d'oxydo-réduction.

d) Précision des mesures

La détermination d'un rapport H₂O/H₂ faite à haute température (t > 1100°C.) est, semble-t-il, entachée d'une erreur systématique due au fait que l'hydrogène a tendance à se concentrer dans la partie la plus chaude du four. D'après DARKEN et GURRY, l'erreur sur la détermination d'un pourcentage d'hydrogène peut atteindre 40 % en valeur relative lorsque l'on ne prend pas de précautions spéciales. On la diminue en grande partie en évitant soigneusement toute paroi froide à la sortie du tube laboratoire, pouvant amener une condensation de vapeur d'eau, mais on ne l'élimine pas complètement.

.../...

Nos déterminations de l'équilibre FeO/Fe à 1200°C . nous ont montré qu'au centre du four régnait une teneur en hydrogène supérieure de 1 % à 2 % à celle qui régnait à l'entrée du four. DARKEN et GURRY, KUBASCHEWSKI et EVANS (14) proposent des formules empiriques qui permettent de calculer des différences analogues.

C - DISCUSSION DES RESULTATS

1° Régulation de la pression

Nous avons vu que le rapport $\text{H}_2\text{O/H}_2$ existant au centre d'un four vertical porté à haute température dépendait non seulement de la température du saturateur, mais encore d'autres facteurs tels que la géométrie de l'appareillage, la température du four. L'influence de ces facteurs est plus difficile à établir et de ce fait l'atmosphère est connue avec une précision médiocre.

Au contraire, à basse température, le rapport $\text{H}_2\text{O/H}_2$ est bien déterminé et ne dépend que de la température du saturateur, et, dans une moindre mesure, de la pression atmosphérique. Les variations de cette dernière en cours d'expérience ne sont en général pas gênantes, mais il peut être avantageux de les éliminer lorsque l'on veut déterminer avec le maximum de précision une constante d'équilibre d'oxydo-réduction.

Pour cela, nous faisons barbotter l'hydrogène à la sortie de l'appareil, après condensation de la vapeur d'eau, d'une profondeur h dans une cuve barométrique subissant la totalité des variations de la pression atmosphérique. Nous avons alors :

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} = p_{\text{atm}} + h = \text{Cste}$$

p_{atm} et h variant en sens contraire.

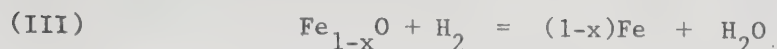
Ce montage rend la conduite des expériences délicate et ne se justifie que pour des mesures précises d'équilibres d'oxydo-réduction.

2° Influence de l'état de cristallisation

En éliminant l'influence de la pression atmosphérique, nous avons pu

.../...

mettre en évidence le fait que la constante d'équilibre de la réaction :



était une fonction non seulement de la température, mais aussi de l'état de cristallisation du protoxyde de fer initial.

a) Expériences

Nous préparons, suivant la méthode décrite par ETIENNE (5) un protoxyde de fer bien cristallisé, présentant un aspect gris et brillant. Il suffit de faire subir à un protoxyde $Fe_{1-x}O$, un cycle alternant une période de décomposition en fer et magnétite d'une heure à 480°C. suivie d'une période de recombinaison de deux heures à 800°C. Ce cycle est décrit pendant plusieurs jours.

Un protoxyde de fer recristallisé par cette méthode a la même composition que le protoxyde de fer initial, mais son aspect extérieur et les mesures de surface B.E.T. nous ont montré une différence notable entre les deux protoxydes.

Le protoxyde de formule $Fe_{0,94}O$ dont nous sommes partis avait une surface B.E.T. de 1,47 m²/g. Le même protoxyde, après avoir subi 200 cycles de recristallisation ne présentait plus qu'une surface B.E.T. de 0,59 m²/g.

Les deux protoxydes sont soumis, pendant 24 heures, à une même atmosphère, contenant 62,5 % H₂, la température étant fixée à 900°C.. Dans ces conditions, nous observons que seul le protoxyde de fer recristallisé contient du fer métallique. Nous ne commençons à observer la réduction du protoxyde non recristallisé que sous des atmosphères contenant plus de 63 % d'hydrogène.

La pression d'oxygène du protoxyde de fer (ou la constante d'équilibre de la réaction (III) : $K_3(T) = p_{H_2O}/p_{H_2}$ est d'autant plus élevée que le protoxyde de fer est mieux cristallisé.

b) Remarque

Ce résultat surprenant est contraire à celui auquel nous nous attendions.

Soient en effet c et i les indices affectés au protoxyde de fer recristallisé et au protoxyde initial.

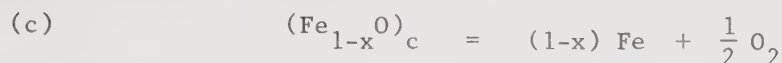
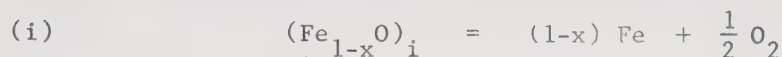
.../...

La cristallisation étant un phénomène spontané, l'enthalpie libre de la réaction :



est négative : $\Delta G_R < 0$

Soient par ailleurs ΔG_i et ΔG_c les enthalpies libres relatives aux deux réactions :



On a la relation :

$$\Delta G_R = \Delta G_i - \Delta G_c = + \frac{1}{2} RT \log \frac{(p_{O_2})_c}{(p_{O_2})_i}$$

$\Delta G_R < 0$ implique $(p_{O_2})_i > (p_{O_2})_c$, ce qui est contraire à l'expérience.

Il semblerait que le fer produit ne soit pas dans le même état en (i) et en (c), mais le problème est très complexe et la précision insuffisante de notre appareillage ne nous a pas permis de l'approfondir.

c) Conclusion

Nos expériences montrent que les propriétés thermodynamiques des oxydes de fer sont fonction de leur mode de préparation. Ce phénomène semble général et a également été observé au laboratoire par F. JEANNOT sur l'oxyde de nickel. Peut-être faut-il rechercher ici la cause des différences souvent considérables relevées entre les diverses données thermodynamiques de la littérature, différences que ne peuvent pas expliquer les seules erreurs expérimentales.

CHAPITRE 2 : DOSAGE DU FER SOUS SES TROIS ETATS

A - PRINCIPES

Nous donnons ici toutes les réactions récemment proposées pour attaquer sélectivement le fer métallique en présence de ses oxydes.

1° Attaque acide :



Elle amène un dégagement d'hydrogène naissant susceptible de réduire le fer (III) des oxydes passés en solution. (11)

2° Attaque par le brome :



On opère en milieu méthanol ou éthanol (7). Nous l'avons éliminée car l'existence de solutions solides, d'oxydes mixtes de fer et de magnésium, de fer et de calcium dans les échantillons à analyser perturbe la réaction et peut amener la mise en solution des oxydes.

3° Attaque par le fer trivalent :



L'attaque directe est lente et incomplète. (9)

4° Attaque par un sel de cuivre :



Comme la précédente, cette attaque est lente et incomplète. De nombreux complexes cuivriques ont été proposés (6).

Actuellement les attaques du fer métallique par Fe^{+++} ou Cu^{++} semblent pratiquement abandonnées.

5° Attaque par un sel d'argent :



.../...

On utilise l'argent sous forme de complexe thiocyanargentate (1) ou bromoargentate (2). Cette attaque, mise au point par AUBRY, BOURRET, EVRARD (2) permet la détermination du fer métallique dans les laitiers, les agglomérés et tout produit laissant passer des ions ferreux ou ferriques dans le réactif d'attaque. Mais la présence de fortes quantités de chaux ou d'oxydes alcalino-terreux rend ce dosage inapplicable par suite de la trop grande alcalinisation du milieu.

6° Attaque par le chlorure mercurique :



C'est la méthode la plus employée, mais elle nécessite l'élimination du mercure. Elle est facilement utilisable en milieu alcoolique. Nous allons revenir en détails sur un dosage colorimétrique et un dosage volumétrique du fer métal par le chlorure mercurique en milieu éthanol.

7° Attaque par le chlorure de plomb :



L'attaque sélective du fer métal par le chlorure de plomb n'a été proposée que très récemment (4). Elle se fait en milieu aqueux et à l'ébullition; elle est particulièrement simple et rapide et convient très bien pour l'éponge de fer (fer non massif). Le dosage du fer (II) par le bichromate après élimination du plomb à l'acide sulfurique se fait ensuite sans difficultés.

En présence de petites quantités de produits basiques, le réactif d'attaque peut être tamponné à pH 4,5.

Nos essais en vue d'effectuer ce dosage en milieu anhydre se sont révélés infructueux. Le seul sel minéral de plomb soluble dans les solvants organiques est le perchlorate, mais il réagit sur l'alcool éthylique avec formation d'éther et d'acide acétique en quantité notable. L'attaque du fer métal par le perchlorate de plomb en milieu dioxanne ou tétrahydrofurane n'est pas complète, même lorsque l'on rajoute du perchlorate de lithium pour favoriser l'attaque. Citons également l'iodure de plomb qui est soluble dans la méthylisobutyl-cétone (hexone), mais là encore, l'attaque est difficile.

.../...

B - METHODE AU CHLORURE MERCURIQUE

De toutes les attaques précédentes, c'est celle qui est le plus facilement utilisable en milieu non aqueux.

1° Introduction

WAKAMATSU (12) préconise l'emploi d'une solution de chlorure mercurique dans l'alcool contenant dix fois plus de HgCl_2 que de Fe^0 dans l'échantillon à analyser ; l'attaque effectuée dans ces conditions s'est révélée très incomplète.

Le principe de la méthode a pourtant été utilisé pour doser colorimétriquement le fer métal dans les minerais de manganèse, fer provenant de l'usure des pièces métalliques des broyeurs et concasseurs en contact avec le minerai. STOGNII (8) utilise le chlorure mercurique en milieu acétone tandis que TKATCHENKO et ses collaborateurs (10) opèrent en milieu alcool méthylique et salicylate de sodium. Ils dosent le fer extrait en mesurant l'absorption par le complexe Fe^{3+} -sulfo 5 salicylate d'ammonium, de la raie bleue $\lambda = 420-430$ nanomètres. La présence d'un complexant : l'ion salicylique accélère l'attaque du fer.

L'adaptation de cette méthode colorimétrique à des produits basiques ne contenant que peu de fer métal (1 à 2 mg. dans l'échantillon à doser) sous forme divisée, donc réactive, nous a donné d'excellents résultats. Nous avons toutefois été amenés à remplacer le méthanol par l'éthanol, ce dernier ne réagissant pas sur la chaux. L'attaque se faisant, en effet, à l'ébullition, le méthanol réagit avec formation de méthylates de calcium qui troublent la solution et rendent par la suite impossible toute mesure colorimétrique. Il n'y a pas, au contraire, formation d'éthylates dans ces conditions.

2° Dosage du fer métal

Nous avons étendu cette méthode d'attaque par une solution alcoolique de chlorure mercurique et de complexant aux produits basiques contenant une forte quantité de fer métal. Nous avons rendu la solution d'attaque plus agressive par addition de sels solubles fortement ioniques ; le chlorure de lithium ; soluble dans l'alcool, convient bien ; le chlorure d'ammonium est un agent de corrosion du fer métal très actif en milieu aqueux, mais seul, il n'est pas

.../...

soluble dans l'alcool ; par contre, en présence de LiCl et de HgCl_2 , sa solubilité s'accroît de manière notable.

L'attaque du fer métal par HgCl_2 conduit à une solution de fer bivalent qui, en milieu alcoolique, s'oxyde facilement. L'addition de salicylate de sodium qui donne un complexe ferrique très stable facilite encore cette oxydation, et de ce fait, accélère l'attaque du fer métal.

Nous dosons ce fer sous forme ferrique par le trichlorure de titane après avoir oxydé les dernières traces de fer divalent par du persulfate d'ammonium dont l'excès est chassé à l'ébullition.

3° Elimination du mercure

Les oxydes de fer qui n'ont pas été attaqués sont souillés par le calomel et par le mercure métallique, très divisé, provenant de la réduction du chlorure mercurique. Si le calomel n'est pas gênant pour le dosage ultérieur du fer (II) et du fer (III) des oxydes, le mercure, par contre, gêne et doit être enlevé. Nous l'éliminons en soumettant les oxydes à l'action d'une solution alcoolique d'iode (à 4 %). Une ébullition à reflux de quelques minutes suffit. La dissolution des oxydes résiduels et le dosage des ions fer (II) et fer (III) ne présente ensuite plus de difficultés.

4° Dosage des oxydes de fer

Les oxydes sont dissous dans l'acide sulfurique 1/4 ou dans l'acide chlorhydrique à chaud, sous atmosphère de gaz carbonique. ClH est plus réactif que H_2SO_4 , mais il se montre toujours légèrement oxydant, probablement en raison de petites quantités d'oxygène dissous.

Sur une première prise d'essai, le fer (II) est titré directement par le bichromate de potassium en milieu phosphosulfurique et en présence de diphenylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Sur une seconde prise d'essai, les ions fer (III) sont réduits à chaud par du chlorure stanneux dont l'excès est éliminé par le chlorure mercurique. Le fer, se trouvant alors totalement à l'état ferreux est titré par le bichromate, comme précédemment.

Nous définissons le rapport O/Fe d'un composé, ou du résultat d'une

.../...

réduction comme étant le nombre moyen d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer. D'une manière générale, ce rapport est défini par l'expression :

$$\frac{O}{Fe} = \frac{Fe'' + 1,5 Fe'''}{Fe^{\circ} + Fe'' + Fe'''}$$

C - CONCLUSION

Le dosage du fer métal dont nous venons d'exposer le principe a été publié par ailleurs (3). Il présente l'avantage de conduire à une attaque simple, assez rapide, complète et d'être utilisable en présence de fortes quantités de chaux ou de produits basiques. Mais sa précision est limitée, principalement par le fait de l'utilisation du trichlorure de titane comme réactif titrant. On peut néanmoins en attendre une précision de l'ordre de 1 %.

Remarque :

Nous avons observé que la cémentite, attaquée par le sulfo-cyanure d'argent et par le bromoargentate d'ammonium n'est attaquée ni par le chlorure mercurique, ni par le chlorure de plomb. Nous notons également que le brome l'attaque tandis que l'iode (en solution à 4 % dans l'alcool) est sans influence.

CHAPITRE 3 : DOSAGE DES METAUX ALCALINO-TERREUX

A - DOSAGE DU MAGNESIUM ET DU CALCIUM

1° Elimination du fer

Le problème délicat du dosage rapide du magnésium en présence de fer avait été rencontré par BERTHET (73) lors de l'étude des solutions solides FeO-MgO. En présence de calcium, les difficultés sont du même ordre : toutes les méthodes utilisées nécessitent l'élimination du fer ou son masquage.

La précipitation de l'hydroxyde ferrique par la soude ou l'ammoniaque est à rejeter car le précipité gélatineux formé peut adsorber de nombreux ions Ca ou Mg qui sont retenus sur le filtre malgré de nombreux lavages.

Nous avons également éliminé l'électrolyse du fer sur cathode de mercure. La méthode donne de bons résultats, mais est beaucoup trop longue.

La solution qui consiste à éliminer le fer par un solvant extracteur semble la meilleure. Parmi les différents solvants utilisables : l'éther, l'oxyde d'isopropyle ou la méthyl-isobutyl-cétone (hexone), c'est ce dernier qui nous a donné les meilleurs résultats. L'extraction se fait en milieu acide chlorhydrique 6N ; une seule extraction élimine plus de 99 % du fer et la séparation des phases aqueuse et organique est aisée.

Les dernières traces de fer (III) sont ensuite complexées en milieu acide par l'acide tartrique qui a pour effet de garder le fer trivalent en solution après passage en milieu alcalin. On neutralise à la soude, on tamponne à pH 10, on ajoute du cyanure de potassium et l'on complexe à l'ébullition par de l'acide ascorbique le ferricyanure formé qui risquerait d'oxyder les indicateurs colorés azoïques.

Lorsque la quantité de fer présente n'est pas trop importante on peut simplement masquer le fer comme il vient d'être indiqué, sans extraction préalable.

2° Dosage du magnésium

On complexe les ions Mg^{++} par le sel disodique de l'acide éthylène

.../...

diamine tétracétique, en milieu alcalin, suivant la réaction :



Le complexe Mg-E.D.T.A. est stable, sa constante de dissociation étant de $10^{-8,7}$.

Le fer (II), qui n'est que très faiblement complexé par l'E.D.T.A. ne gêne pas ; le fer (III) gêne et doit être masqué. La triéthanolamine que l'on utilise également en milieu alcalin pour masquer le fer (III) ne convient pas dans ce cas, car elle donne avec le magnésium des complexes plus stables que le complexe Mg-E.D.T.A.

Le dosage se fait à chaud en présence de Noir ériochrome T (N.E.T.) comme indicateur. Nous pouvons l'utiliser à l'état solide, dilué à 1 % dans NaCl, mais comme il s'oxyde très facilement et de façon irréversible (par exemple en présence de traces de fer trivalent), nous préférons l'utiliser en solution à 1 % dans le méthanol additionné de 10 % de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le N.E.T. libre (sans métal) est bleu de pH 8 à 11. Il est nécessaire de surveiller le pH de la solution que l'on maintient aux environs de 10 par un tampon ammoniacal. Le complexe Mg-N.E.T. est rouge. L'addition de rouge de méthyl améliore la perception du virage de l'indicateur qui passe alors de l'orangé au vert.

Tous les dosages complexométriques se font en retour. Il est nécessaire de disposer de solutions titrées d'E.D.T.A. et de Mg. L'eau utilisée est de l'eau permutée sur résine échangeuse d'ions, puis bidistillée dans un appareil en quartz et conservée en flacons de polythène.

3° Dosage de calcium

La constante de dissociation du complexe Ca-E.D.T.A. est de $10^{-10,6}$. Le complexe est donc très stable, et le calcium peut être dosé après avoir éliminé ou masqué le fer, comme dans le cas du magnésium. Nous avons utilisé le Calcon (Noir Bleu Eriochrome R) qui, en milieu de pH supérieur à 12, permet de doser le calcium après que le magnésium soit précipité, sans qu'il soit besoin de l'éliminer. Nous notons que le virage de l'indicateur est meilleur lorsqu'une quantité substantielle de magnésium est présente que dans le cas du calcium pur.

.../...

La murexide serait également utilisable en milieu de pH supérieur à 12, mais le virage (du rouge au violet) est difficile à saisir.

Nous avons enfin utilisé un dernier indicateur du calcium : la calcéine qui, en milieu très alcalin ($\text{pH} > 13$) donne un virage extrêmement net du vert au rose. Le virage est d'autant plus net que la quantité de fer présente dans la solution à doser est plus faible, en conséquence de quoi, il est absolument nécessaire d'éliminer la plus grande partie du fer par la méthylisobutyl-cétone avant de masquer les dernières traces.

4° Dosage de la somme : Ca + Mg

Nous dosons la somme "calcium + magnésium" par l'E.D.T.A. en milieu pH 10 avec le N.E.T. comme indicateur. Les ions Ca sont d'abord complexés, puis les ions Mg et l'on observe le virage au bleu du N.E.T.. Remarquons que cette méthode permet également de doser le calcium lorsqu'il est seul, mais dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter une certaine quantité de magnésium (sous forme de son complexe Mg-E.D.T.A.), car c'est le magnésium qui donne avec le N.E.T. un complexe de coloration rouge.

B - DOSAGES DU BARYUM ET DU STRONTIUM

1° Dosage du baryum

a) Volumétrie du chromate

On précipite le chromate de baryum en milieu de pH 4 à 5 ; pour cela, on chauffe la solution sensiblement neutre, on ajoute 1 ml d'une solution à 30 % d'acétate d'ammonium et 10 ml d'une solution à 10 % de chromate d'ammonium. On laisse reposer une heure, on filtre, on lave à l'eau contenant un peu de chromate, puis à l'eau bouillante. Le précipité est dissous dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, puis titré par le fer (II) en milieu phospho-sulfurique en présence de diphénylamine S comme indicateur.

On obtient un virage plus précis en ajoutant un excès de fer (II) et en dosant cet excès par le bichromate de potassium.

.../...

b) Gravimétrie du sulfate

La solution faiblement acide est portée à l'ébullition. On ajoute lentement un excès d'acide sulfurique 4 N et l'on chauffe encore quelque temps pour laisser grossir les grains du précipité. On filtre sur un creuset de Schott, on lave à l'eau légèrement acidulée, puis à l'eau distillée. On peut calciner le précipité (il faut alors le filtrer sur papier) vers 600-800°C., mais le lavage, puis le séchage avec 100 ml d'acétone est plus rapide, et donne des résultats identiques.

Le dosage gravimétrique du sulfate de baryum qui dure une demi-heure environ, donne des résultats à 0,5 % près.

2° Dosage du strontium

Nous avons utilisé la spectrométrie de flamme, méthode qui nécessite l'établissement de solutions étalons.

La solubilité du sulfate de strontium est de 0,1 gramme par litre d'eau ; elle est beaucoup plus faible dans l'acide sulfurique ainsi que dans l'alcool. La solution légèrement acide de Sr^{++} est diluée avec un égal volume d'alcool et la précipitation se fait à l'ébullition, en ajoutant lentement un mélange constitué par moitié d'alcool et par moitié d'acide sulfurique. On laisse reposer une nuit, on filtre, on lave avec la solution alcoolique d'acide sulfurique, puis à l'alcool absolu et enfin avec 100 ml d'acétone. On sèche et on pèse.

La gravimétrie de SrO a également été proposée, mais cet oxyde se carbonate facilement à l'air.

C - IDENTIFICATION DES PHASES

1° Rayons X

Les phases solides sont identifiées par l'analyse des diagrammes de poudre Seeman-Bohling. Ces diagrammes permettent également de mesurer les paramètres cristallins. Si l'on ajoute aux échantillons, du chlorure de sodium comme étalon interne, la précision des mesures de paramètres sur les cristaux cubiques peut atteindre $\pm 0,0005 \text{ \AA}$, sauf si le produit est mal cristallisé ou

.../...

non homogène. Les raies sont alors floues, et les distances réticulaires mal définies.

Lorsque le système cristallin est hexagonal ou quadratique, les raies sont beaucoup plus nombreuses et la précision des mesures de paramètres atteint en moyenne $\pm 0,005 \text{ \AA}$.

L'analyse des distances réticulaires données par un diagramme de poudre dans le cas d'un composé de structure inconnue, peut permettre de proposer une structure cristalline ; mais cette analyse seule n'est pas suffisante et ne permet pas d'affirmer que le composé en question a bien la structure proposée.

2° Détection du fer métal

L'analyse aux rayons X est peu sensible et ne permet pas toujours de déceler la présence de fer métallique extrêmement dispersé et très divisé, même lorsqu'il se trouve en quantité relativement importante (10 % par exemple). On lui préfère l'observation microscopique de l'échantillon traité au thio-cyano-argentate d'ammonium. Les grains de fer sont alors remplacés par des cristaux d'argent très brillants et facilement visibles.

On peut également déceler l'apparition de fer métal dans un échantillon par la touche au mélange chlorure mercurique-salicylate de sodium dans l'alcool. La présence de fer amène une coloration rouge de la solution alcoolique.

Les deux méthodes sont très sensibles et permettent de déceler la présence de fer métal en quantité inférieure à 0,1 %.

3° Spectres Infra-rouges

La spectrométrie infra-rouge peut être appliquée avec succès à des problèmes de cristallogénie tels que la détermination du nombre de coordination des cations soit dans une substance pure, soit dans une solution solide ; elle peut également permettre l'étude des analogies de structure entre plusieurs composés.

Ainsi, dans $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, le fer occupe à la fois les sites

.../...

tétraédriques et les sites octaédriques déterminés par les ions oxygène. On note un domaine d'absorption intense centré vers $600-650\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations des tétraèdres FeO_4 et un second domaine d'absorption ($400-500\text{ cm}^{-1}$) correspondant aux vibrations des octaèdres FeO_6 . Dans CaFe_2O_4 , l'absence de bande intense vers 600 cm^{-1} indique immédiatement l'absence de tétraèdres FeO_4 dans la structure (53).

DEUXIEME PARTIE

LES SYSTEMES OXYDES DE FER - OXYDE ALCALINO - TERREUX

I N T R O D U C T I O N

Nous étudions le système : Fe-M-O au moyen des équilibres d'oxydo-réduction de la forme :



dans lesquels XO représente un oxyde mixte de fer et d'alcalino-terreux et X, le ou les produits de la réduction. Nous pouvons écrire plus simplement :



avec $K_4(T) = p_{O_2}$, pression d'oxygène à l'équilibre de l'oxyde mixte XO.

Si nous portons sur un graphique, pour chacune des réactions (IV) possibles du système Fe-M-O, l'expression $\Delta G = -RT \log p_{O_2}$ en fonction de la température, nous obtenons des courbes qui, en première approximation, peuvent être considérées comme rectilignes. Une telle famille de courbes permet de tracer, à une température fixée, le diagramme des phases à l'intérieur du système Fe-M-O.

D'après la règle des phases appliquée à un système de trois constituants (Fe,M,O), les degrés de liberté (la variance) sont au nombre de cinq, diminué du nombre de phases. La phase gazeuse (O_2) étant toujours présente, le nombre de phases condensées est donc au maximum égal à quatre. Les paramètres du système sont : la pression d'oxygène, (ou, ce qui revient au même : ΔG), la température et la composition (lorsque l'on observe une miscibilité entre deux composés du système). La variance du système ne peut être supérieure à trois. Dans le cas général (aucune relation n'est imposée entre les trois constituants) nous avons la correspondance suivante :

- 4 phases condensées : un point dans l'espace ($\Delta G, T, n$).
Le système est invariant.
- 3 phases condensées : une ligne dans l'espace ($\Delta G, T, n$).
Le système est monovariant.
- 2 phases condensées : une surface dans l'espace ($\Delta G, T, n$).
Le système est bivariant.
- 1 phase condensée : un volume dans l'espace ($\Delta G, T, n$).
Le système est trivariant.

.../...

CHAPITRE 4 : LE SYSTEME Fe-Ca-O

A - TRAVAUX ANTERIEURS

1° Le système binaire Fe₂₋₃-CaO

Le diagramme binaire tracé par PHILIPS et MOJAN (26) semble définitivement admis. Il comprend trois oxydes doubles dont l'étude du comportement à la réduction nous a permis de déterminer les équilibres de phases à l'intérieur du système Fe-Ca-O.

a) Le ferrite bicalcique : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Il a une fusion congruente à 1436°C. sous atmosphère de l'air (26). C'est, de tous les oxydes doubles, le plus riche en chaux et c'est celui qui se forme lors de la dismutation du protoxyde de fer suivant la réaction :



Il cristallise dans le système orthorhombique ; ses paramètres sont :

$$a = 5,58 \text{ \AA}, \quad b = 14,63 \text{ \AA}, \quad c = 5,32 \text{ \AA} \quad (23)$$

$$a = 5,64 \text{ \AA}, \quad b = 14,68 \text{ \AA}, \quad c = 5,39 \text{ \AA} \quad (19)$$

Sur les clichés de rayons X, le ferrite dicalcique se caractérise très nettement par une raie forte à $d = 2,78 \text{ \AA}$ voisine d'un doublet à $d = 2,67 \text{ \AA}$ et $d = 2,70 \text{ \AA}$.

Il se réduit directement en fer métallique et chaux, sans donner de produits ferreux intermédiaires, compte non tenu, bien sûr, de la solubilité partielle du protoxyde de fer dans la chaux.

b) Le ferrite monocalcique : CaFe_2O_4

Il a une fusion congruente à 1216°C. à l'air (26). Sa pression d'oxygène est notable, puisqu'elle atteint, à 1200°C., la valeur de 18 mm de mercure (22) (28). Il se décompose avec formation de ferrite dicalcique et d'un

.../...

composé ferreux qui, d'après le diagramme de la figure 10 pourrait être le CaFe_3O_5 . Nous n'en avons, cependant trouvé aucune confirmation dans la littérature.

Le ferrite monocalcique cristallise dans le système orthorhombique ; ses paramètres sont :

$$a = 9,16 \text{ \AA}, \quad b = 10,60 \text{ \AA}, \quad c = 3,01 \text{ \AA}. \quad (20)$$

$$a = 9,230 \text{ \AA}, \quad b = 10,705 \text{ \AA}, \quad c = 3,024 \text{ \AA}. \quad (24)$$

Sur les clichés de rayons X, il se caractérise par deux raies intenses situées à $d = 2,52 \text{ \AA}$ et $d = 2,66 \text{ \AA}$.

Il se réduit par étapes avec formation de deux composés ferreux intermédiaires : $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (31) dont la structure n'a pas été déterminée. Nous pensons pouvoir attribuer au premier une maille quadratique ayant pour paramètres :

$a = 8,44 \text{ \AA}, \quad c = 15,79 \text{ \AA}$

c) Le ferrite hémicalcique : CaFe_4O_7

Il fut découvert par TAVASCI (27) et son existence fut par la suite confirmée par EDSTROEM (25), puis par BATTI (18). Il cristallise dans le système hexagonal ; ses paramètres sont :

$$a = 5,992 \text{ \AA}, \quad c = 31,12 \text{ \AA} \quad (21)$$

Il n'est stable à l'air qu'entre 1120°C . et 1230°C . (18) (21) (26).

Ses réactions de décomposition ou de réduction sont les mêmes que celles d'un mélange Fe_2O_3 - CaFe_2O_4 .

Aucune miscibilité réciproque n'a été observée entre les différents oxydes doubles de calcium et de fer (III).

2° Le système ternaire Fe-Ca-O

a) Réduction des ferrites de calcium

SCHENCK et ses collaborateurs (33) qui furent les premiers investigateurs du système Fe-Ca-O suggérèrent la formation du composé $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

.../...

et d'un composé X de formule approximative $2\text{CaO}.5\text{FeO}.2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ils notèrent également deux phases Y et Z situées près du domaine de la wüstite. (Ces phases sont en réalité des solutions solides de chaux dans le protoxyde de fer).

Ce système a fait, après 1945, l'objet de très nombreux travaux expérimentaux parmi lesquels il convient de citer tout particulièrement ceux des chercheurs Italiens avec CIRILLI et BURDESE qui mirent en évidence l'existence des composés ternaires $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO}.3\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$, en étudiant les étapes de la réduction des ferrites de calcium sous des atmosphères CO-CO_2 (29) (31) (32). Ces études viennent d'être reprises en 1964 et 1965 par LEONT'EV et CHUVAROF (30) sous des atmosphères $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ à la température de 900°C ., mais jusqu'à présent, elles n'ont guère apporté que des modifications de détail au travail fondamental des Italiens.

b) Réactions directes Chaux-Oxydes de fer

Les atmosphères oxydo-réductrices $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ou CO-CO_2 ne permettent pas d'atteindre les parties du diagramme Fe-Ca-O les plus riches en oxyde ferrique, les pressions d'oxygène nécessaires étant trop élevées.

C'est en étudiant les réactions en phase solide de mélanges $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ réalisés en proportions convenables, qu'HOLMQUIST (39) mit en évidence l'existence de deux autres composés ternaires de formule $4\text{CaO.FeO}.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $3\text{CaO.FeO}.7\text{Fe}_2\text{O}_3$. Le cliché de rayons X de ce dernier corps est très voisin de celui du ferrite hémicalcique, ce qui laisse à penser qu'il pourrait être en réalité, la limite de la solubilité de la magnétite dans le ferrite hémicalcique (21).

c) Etude de mélanges fondus

Les travaux de LARSON et CHIPMAN (40) montrent que l'addition d'oxydes basiques (CaO , BaO ...) dans un laitier a pour effet d'accroître le degré d'oxydation du fer, la pression d'oxygène et la température étant fixées. Nous vérifierons que cette observation est très générale. Inversement, l'addition d'oxydes acides (SiO_2 , TiO_2) diminue le degré d'oxydation du fer.

Les études sur le seul système Fe-Ca-O à hautes températures ne sont pas très nombreuses. TURKDOGAN (46) s'est intéressé aux mesures d'activité dans les mélanges fondus (figure 12). Citons encore quelques déterminations

.../...

de liquidus faites par BURDESE et ses collaborateurs (35), PHILIPS et MUAN(43).

B - LES REACTIONS : $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{CaO}$

1° Réactions de dissolution

Les deux composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées, de type NaCl. Le paramètre de la chaux est de 4,80 Å et celui du protoxyde de fer varie de 4,28 Å à 4,31 Å suivant sa composition. Leur miscibilité n'est que partielle.

a) Solubilité de la chaux dans le protoxyde de fer

Les mesures réalisées par CIRILLI et BURDESE (36b,c) montrent que la solubilité de la chaux dans le protoxyde de fer est de 4,3 % et 8,3 % molaire aux températures de 900°C. et 1100°C. L'accord avec la composition de la phase Z de SCHENCK (33) semble raisonnable, mais les autres données de la littérature sur la solubilité de la chaux, toutes obtenues par l'intermédiaire des mesures de paramètres cristallins, sont très loin de concorder.

Pour TROMEL, JAGER et SCHURMANN (44), la solubilité est de 19,6 % en moles de CaO à 1120°C. tandis que d'après ALLEN et SNOW (34) elle monte jusqu'à 33,3 % à la même température. Nous pouvons toutefois difficilement admettre cette dernière valeur, car les produits de la réaction étaient trempés dans l'eau additionnée d'alcool isopropylique, ce dernier devant éviter une oxydation parasite du fer.

Nous avons donc repris cette étude en mesurant les variations du paramètre cristallin de la solution solide à sa limite inférieure d'oxydation en fonction de sa teneur en chaux. Tant que la chaux se solubilise, le paramètre croît et les clichés de rayons X ne montrent que la présence de la phase protoxyde. Lorsque l'on dépasse la limite de solubilité de la chaux, le paramètre cesse de croître et l'on note, sur les clichés de rayons X, l'apparition d'une seconde phase. Nous verrons que cette deuxième phase est le ferrite dicalcique $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ou le composé $\text{CaO}.3\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A la température de 1200°C., la limite de solubilité de la chaux est caractérisée qualitativement par l'apparition d'une phase liquide ; mais les raies sont plus floues et la mesure des distances réticulaires moins précise.

Nous pouvons résumer nos résultats dans le tableau I. Les chiffres entre parenthèses ont été obtenus en présence d'une phase liquide ; leur précision, médiocre est de l'ordre de $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

La figure 5 permet de comparer les résultats de nos mesures de paramètres à 800°C. et 1000°C. à ceux fournis par la littérature.

TABLEAU I

PARAMETRES DES SOLUTIONS SOLIDES : $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{CaO}$					
$\frac{100 \text{ Ca}}{\text{Ca} + \text{Fe}}$	800°C.	900°C.	1000°C.	1100°C.	1200°C.
0 %	4,309	4,310	4,310	4,310	4,310
3,8 %	4,322		4,332	4,330	4,330
7,4 %	4,337	4,342	4,355	4,355	4,350
10,7 %	4,342	4,360	4,374	4,370	(4,360)
13,8 %	4,341	4,360	4,382	4,392	(4,360)
16,7 %	4,340		4,382	4,397	(4,360)
Solubilité	8,5 %	10 %	12 %	15 %	(8 %)

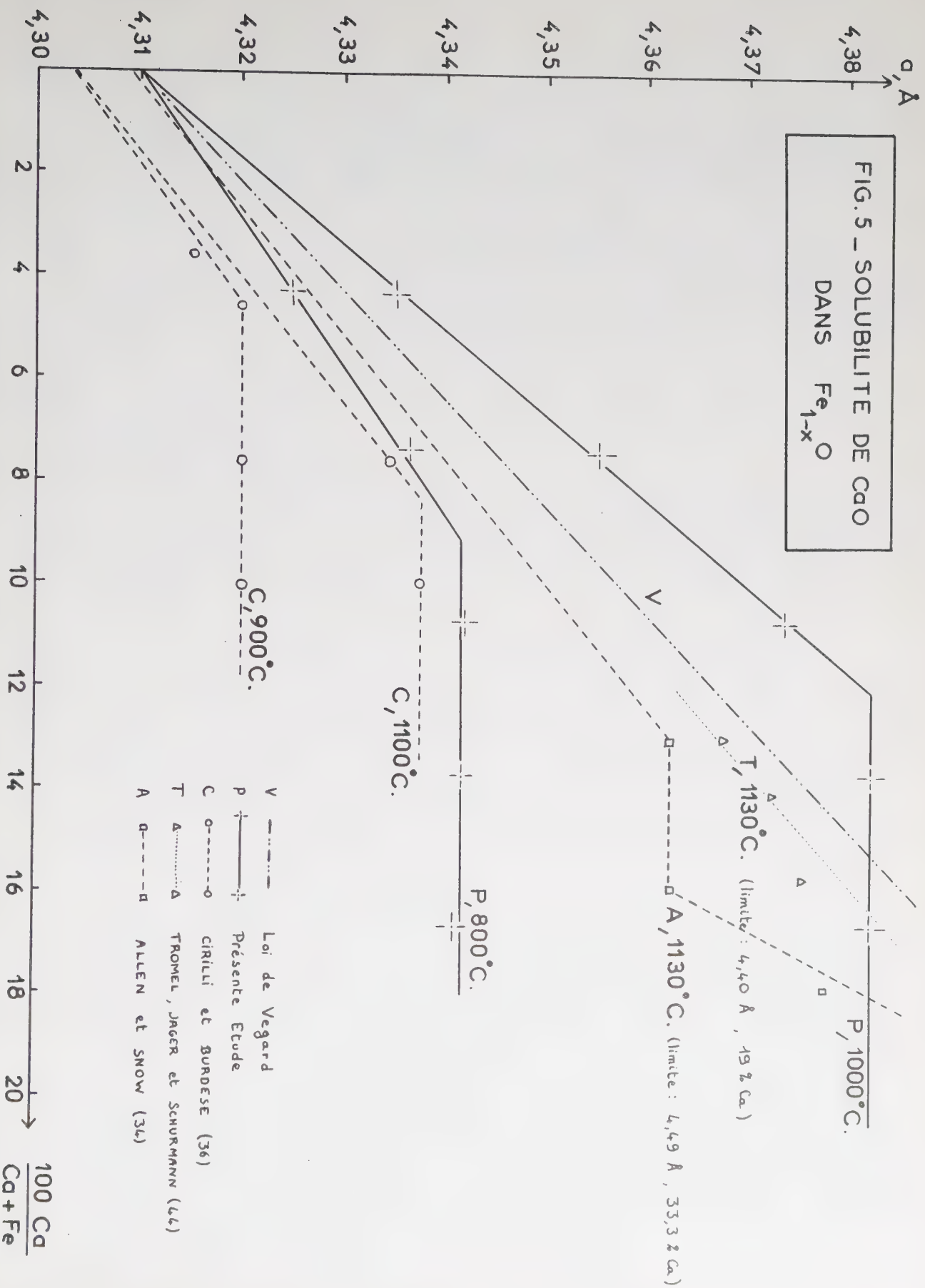
b) Solubilité du protoxyde de fer dans la chaux

Cette étude a été entreprise par OFFROY (41) qui chauffait sous atmosphère inerte des mélanges $\text{CaO}-\text{FeO}$ riches en chaux. Nous n'avons pas repris ses expériences, mais nous avons pu montrer, par l'intermédiaire d'études de réduction sur lesquelles nous reviendrons, que la solubilité du protoxyde de fer dans la chaux, aux températures inférieures à 900°C. était négligeable.

Nous avons d'autre part pu évaluer à 5 % et 12 % les solubilités respectives aux températures de 1000°C. et 1100°C. (voir par. C.1.b).

.../...

FIG. 5 - SOLUBILITE DE CaO
DANS $Fe_{1-x}O$



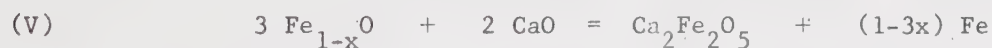
La solubilité maximum du protoxyde de fer dans la chaux à 1130°C. est estimée à 8 % par ALLEN et SNOW (34), à 9,5 % par CIRILLI et BURDESE (36), à 11 % par KORDER et OELSEN (37) et à 15,4 % par OFFROY (41). Nous pensons (figure 14) qu'elle se situe aux environs de 15 %.

Une évaluation faite par ZUR STRASSEN et SCHMIDT (47) montre que la chaux peut dissoudre 2 à 3 % de protoxyde aux températures de 1300°C.-1400°C.. Nous avons toutefois pu obtenir à 1300°C. des solutions solides contenant 8 % de CaO et ne présentant aucune trace de fusion.

2° Réactions de dismutation

a) Résultats antérieurs

Le diagramme ternaire Fe-Fe₂O₃-CaO représenté figure 10 montre que le protoxyde de fer peut dissoudre une certaine quantité de chaux, mais que tout excès amène sa dismutation en fer et ferrite dicalcique suivant la réaction :



On se trouve alors en présence de trois phases : fer métallique ferrite dicalcique et protoxyde de fer saturé en chaux (ce protoxyde en présence de fer métallique, se trouve à sa limite inférieure d'oxydation). Inversement, la chaux peut dissoudre une certaine quantité de protoxyde, mais tout excès est dismuté suivant la même réaction (V) et l'on se retrouve en présence des trois phases : Fe, Ca₂Fe₂O₅ et CaO saturé en FeO.

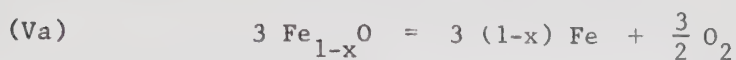
CROOK, KORBER et OELSEN (37), ALLEN et SNOW (34) pensent, avec CIRILLI et BURDESE (31) (36) que ce diagramme ne convient pas aux températures supérieures à 1070°C. ; la pression d'oxygène du ferrite bicalcique serait alors supérieure à celle du protoxyde de fer saturé en chaux, d'où l'impossibilité de la dismutation.

Au contraire, HAY et WHITE (38), TROMEL, JAGER et SCHURMANN (44) pensent que ce diagramme est valable à toutes températures. OFFROY (41), en chauffant jusqu'à 1420°C. des mélanges FeO-CaO riches en chaux a mis en évidence, sur les clichés de rayons X, l'apparition des raies du fer et de celles du ferrite dicalcique, la disparition de celles du protoxyde de fer quelle que soit la température de la réaction.

.../...

b) Dismutation avec formation de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

La réaction (V) de dismutation du protoxyde de fer peut être considérée comme la différence $V_a - V_b$



Soient p_a et p_b les pressions d'oxygène à l'équilibre du protoxyde de fer et du ferrite dicalcique. L'enthalpie libre de la réaction (V) est donnée par :

$$\Delta G_5 = \Delta G_{5a} - \Delta G_{5b} = -\frac{3}{2} RT \log \frac{p_a}{p_b}$$

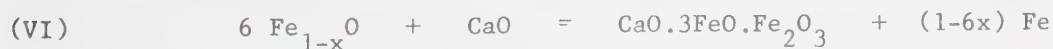
La réaction (V) se fait dans le sens indiqué lorsque $\Delta G_5 < 0$ soit $p_b < p_a$. Lorsque $p_b > p_a$, il n'y a pas de dismutation. D'après CIRILLI et BURDESE (36), cela arrive aux températures supérieures à 1070°C.

Nos expériences de réduction de mélanges Fe_2O_3 -CaO faites à diverses températures nous ont montré qu'en aucun cas, il n'a été possible d'observer l'apparition simultanée des deux solutions solides.

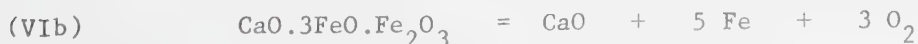
Les mesures d'équilibre Fe/FeO saturé en CaO nous ont donné une confirmation de cette observation : la pression d'oxygène du ferrite dicalcique est toujours inférieure à celle de la solution solide de chaux dans le protoxyde de fer (fig. 9 et tableau III).

c) Dismutation avec formation de $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

A la température de 800°C., nous observons que l'addition d'un excès de chaux à la solution solide saturée amène la dismutation de cette dernière non plus en Fe et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ suivant la réaction (V), mais en Fe et $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ d'après :



Nous pouvons considérer la réaction (VI) comme la différence (VIa-VIb)



Soient p_a et p_c les pressions d'oxygène à l'équilibre de $Fe_{1-x}O$ et de $CaO.3FeO.Fe_2O_3$. L'enthalpie libre de la réaction (VI) est donnée par :

$$\Delta G_6 = - 3 RT \log \frac{p_a}{p_c}$$

La réaction (VI) se fait dans le sens indiqué lorsque $\Delta G_6 < 0$ soit $p_c < p_a$. Cela arrive pour toutes les températures inférieures à 840°C.

Le composé ternaire $CaO.3FeO.Fe_2O_3$, en présence de CaO , se dismute suivant la réaction :



Expérience : Dans un tube en argent, placé lui-même dans une ampoule en silice scellée sous vide, nous avons effectué, pendant 72 heures à 800°C., la réaction directe :



La réaction est totale. Le dosage des produits résultants donnait 5,25 % en poids de fer métal (Calculé : 5,20 %). Le rapport O/Fe des oxydes était de 1,20 soit le chiffre théorique.

Sur les clichés de rayons X, nous n'observions que Fe et $CaO.3FeO.Fe_2O_3$.

C - EQUILIBRES D'OXYDO-REDUCTION

1° Réduction de mélanges riches en chaux

Les échantillons examinés étaient constitués de chaux et de ferrite dicalcique. Leur réduction s'effectue en trois étapes :

- Saturation progressive de la chaux en protoxyde de fer.
- Réduction directe du ferrite bicalcique en fer métallique et chaux saturée en protoxyde de fer.
- Réduction progressive de la solution solide de protoxyde de fer dans la chaux en fer métallique.

a) Réduction d'un mélange $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Nous ne considérerons que les points du plan (ΔG , T) situés à l'intérieur du domaine d'existence du ferrite bicalcique (fig. 9).

Aux températures inférieures à 900°C ., tant que l'on se trouve à l'intérieur du domaine considéré, le rapport O/Fe du mélange reste égal à 1,5 : nous n'observons aucune solubilisation du protoxyde de fer dans la chaux.

Lorsque l'on soumet, aux températures supérieures à 900°C ., le mélange à des atmosphères de plus en plus réductrices, nous observons une diminution progressive du rapport O/Fe : la chaux se sature en protoxyde de fer et son paramètre cristallin décroît. Lorsque la saturation est atteinte, les deux valeurs cessent de décroître.

La limite inférieure du rapport O/Fe permet de calculer, à la température considérée, la solubilité du protoxyde de fer dans la chaux (voir paragraphe b).

Dans le cas des mélanges très riches en chaux, O/Fe peut atteindre la valeur 1 : les raies du ferrite dicalcique disparaissent alors totalement des clichés de rayons X et nous nous trouvons en présence d'une phase unique : chaux contenant du protoxyde de fer en solution. Ce protoxyde est stoechiométrique et correspond à la formule théorique : FeO .

Le tableau II (figure 6) donne les isothermes de réduction d'un échantillon contenant 13 % molaire de fer ($100 \text{ Fe}/(\text{Ca} + \text{Fe}) = 13$

TABEAU II

950°C.		1000°C.		1100°C.		
H_2 %	O/Fe	H_2 %	O/Fe	H_2 %	O/Fe	a (CaO)
70,5	1,44	70	fer	65	fer	4,748
		62,5	1,32	62,5	1,075	4,748
52	1,44			52,7	1,115	4,752
		45	1,35	40,0	1,170	
30,4	1,45	30,3	1,375	30,2	1,245	4,765
				21	1,275	
10	1,50			11,2	1,38	4,780

b) Solubilité du protoxyde dans la chaux

Lorsque le rapport O/Fe du mélange (Ca, Fe)O-Ca₂Fe₂O₅ cesse de décroître, la solution solide (Ca, Fe)O est saturée en protoxyde de fer. Si nous attribuons tout le fer trivalent au ferrite dicalcique et le fer divalent au protoxyde de fer, nous pouvons évaluer la solubilité du protoxyde :

- à 950°C. : O/Fe = 1,44 donne une solubilité de 2,3 %
- à 1000°C. : O/Fe = 1,32 " " " " 5 %
- à 1100°C. : O/Fe = 1,075 " " " " 12 %

Nous obtenons les mêmes résultats en réduisant un mélange CaO + Ca₂Fe₂O₅ en Fe + CaO saturé en FeO. Après élimination du fer métallique, le dosage des ions Fe⁺⁺ restant permet d'atteindre la solubilité de FeO dans CaO.

A 1200°C., la solubilité du protoxyde de fer dans la chaux est de l'ordre de 12 % ; à 1300°C., elle peut être estimée légèrement supérieure à 8 %. A ces températures, la limite de la solubilité est marquée par l'apparition d'une phase liquide.

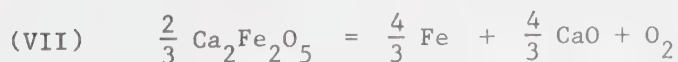
c) Réduction du ferrite dicalcique

Il se réduit directement en fer métallique et chaux saturée en protoxyde de fer suivant la réaction :



Nous avons mesuré sa constante d'équilibre aux températures comprises entre 800°C. et 1100°C. Nos résultats confirment ceux de MALQUORI et CIRILLI (32), BURDESE (29) obtenus avec CO-CO₂ (voir figure 9 et tableau III). La correspondance est moins bonne avec ceux que l'on peut calculer thermodynamiquement au moyen des données relatives au ferrite dicalcique, fournies par la littérature (13).

Ecrivons l'équation de réduction sous la forme :



Son enthalpie libre, calculée par TURKDOGAN (45), est :

$$\Delta G_7 = - RT \log p_{\text{O}_2} = 135\,070 - 38,22 T$$

(cal/mole O₂)

.../...

L'expérience nous donne des pressions d'oxygène plus faibles : elle nous conduit à admettre l'expression :

$$\Delta G_7 = - RT \log p_{O_2} = 132\,300 - 34,3 T \text{ (cal/mole } O_2)$$

La précision est de ± 100 cal/mole pour les températures considérées, comprises entre 800°C. et 1100°C.

Cette expression nous permet de calculer l'enthalpie libre de formation du ferrite dicalcique à partir de ses oxydes :

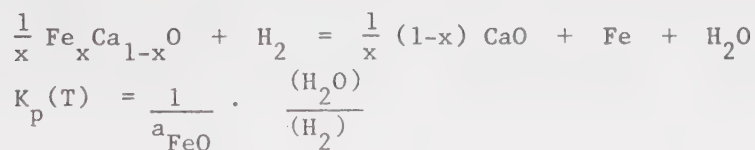


$\Delta H = - 8$ Kcal/mole. Les mesures calorimétriques donnent $\Delta H = - 7,4 \pm 1$ Kcal/mole.

$\Delta S = 6$ cal/ $^\circ\text{K.mole}$. L'entropie du ferrite dicalcique mesurée par KING (13) est de $45,1 \pm 0,3$ cal/ $^\circ\text{K.mole}$, d'où nous déduisons son entropie de formation à partir des oxydes : $\Delta S = 5,2 \pm 0,7$ cal/ $^\circ\text{K.mole}$.

d) Réduction du protoxyde de fer dissous

Le protoxyde de fer dissous dans la chaux se réduit suivant l'équation:



L'équilibre est difficile à atteindre, car l'activité du protoxyde est faible. La réduction se fait progressivement ; la concentration du protoxyde diminuant avec l'avancement de la réaction, l'équilibre se trouve déplacé vers les atmosphères de plus en plus réductrices.

En prenant comme état de référence celui du protoxyde de fer pur et en assimilant les activités aux concentrations, nous calculons qu'à 1000°C. , la solution solide saturée de protoxyde de fer dans la chaux commencera à être réduite sous une atmosphère contenant 97,5 % H_2 . A 1100°C. , nous trouvons 93 % H_2 .

.../...

FIG. 6 - REDUCTION D'UN MELANGE

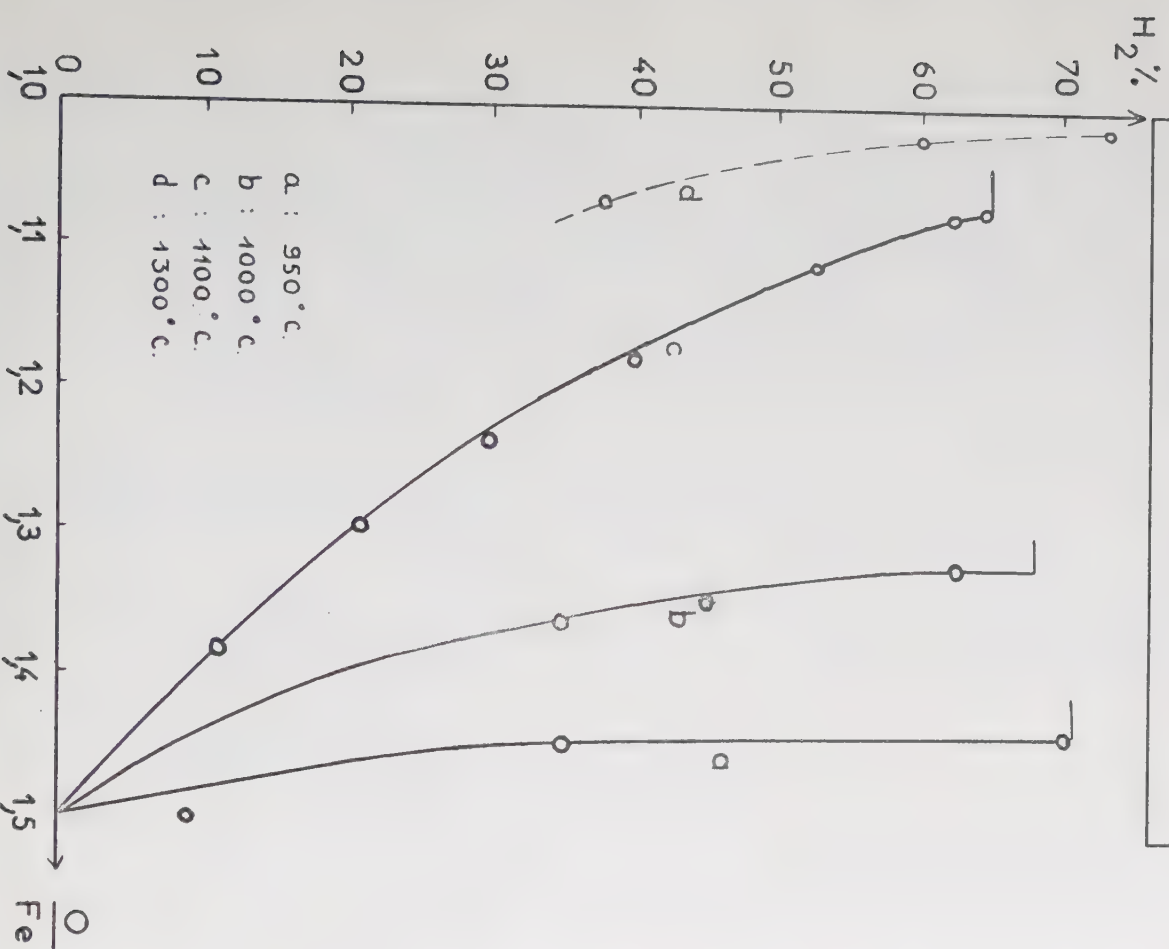
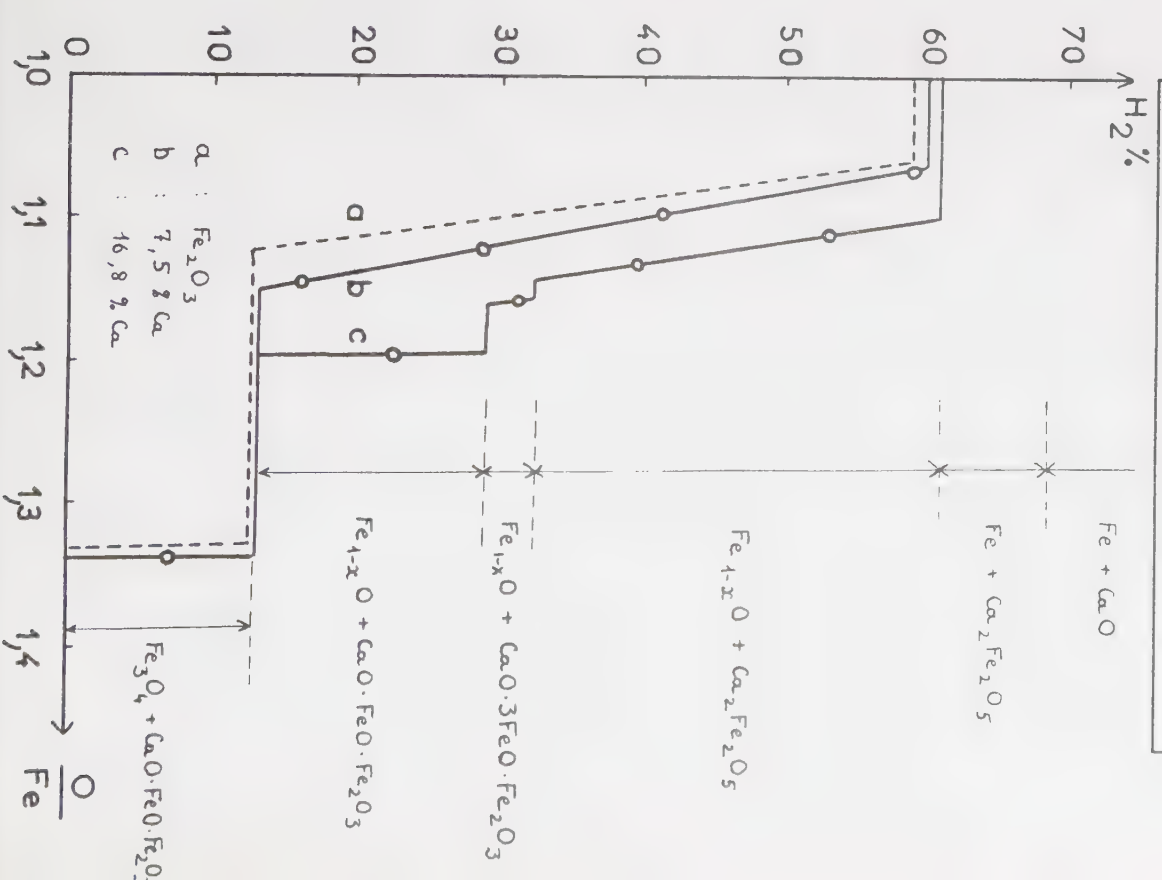


FIG. 7 - REDUCTION DE MELANGES



La vérification expérimentale des chiffres précédents est difficile à cause de la lenteur des réactions et de la faible quantité de fer métal apparue. Les pressions d'oxygène de FeO dissous dans CaO sont extrêmement faibles ; sous les atmosphères H_2-H_2O courantes (contenant moins de 90 % H_2), la chaux qui apparaît n'est jamais libre, mais contient toujours du protoxyde dissous. Il confère à la chaux une remarquable stabilité à l'air et l'empêche de se carbonater.

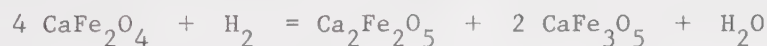
2° Réduction de mélanges riches en oxyde ferrique

Les échantillons observés, aux températures inférieures à 1100°C., sont composés d'hématite et de ferrite monocalcique. L'étude de leur réduction nous a permis d'établir les diagrammes de phases du système Fe-Ca-O présentés figures 10 et 11.

a) Réduction du ferrite monocalcique

Les isothermes de réduction de $CaFe_2O_4$ aux températures de 800°C., 900°C. et 1000°C. sont représentés figure 8. L'analyse chimique et l'étude aux rayons X des produits de la réduction ont permis de mettre en évidence les étapes suivantes :

1° Réduction en $Ca_2Fe_2O_5$ et $CaO.FeO.Fe_2O_3$



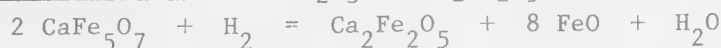
La réaction est pratiquement complète dans le sens de la réduction, la pression d'oxygène de $CaFe_2O_4$ étant très élevée.

2° Réduction de $CaO.FeO.Fe_2O_3$ en $Ca_2Fe_2O_5$ et $CaO.3FeO.Fe_2O_3$.



L'équilibre est atteint pour 56 % H_2 , 43 % H_2 et 27,5 % H_2 aux températures respectives de 800°C., 900°C. et 1000°C.

3° Réduction de $CaO.3FeO.Fe_2O_3$ en $Ca_2Fe_2O_5$ et FeO.

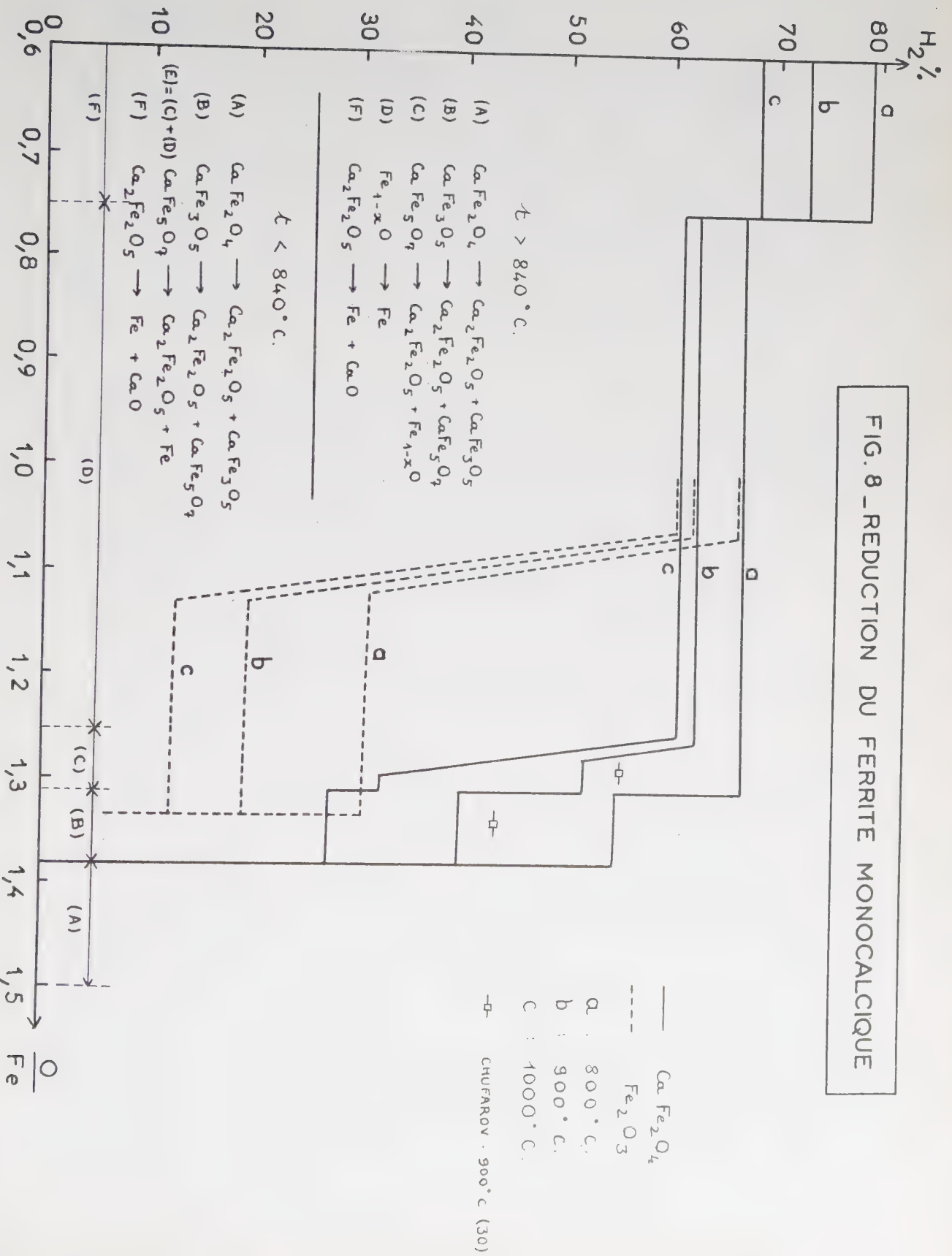


L'équilibre est atteint pour 50 % H_2 et 32,5 % H_2 aux températures de 900°C. et 1000°C. Nous verrons qu'à 800°C., $CaO.3FeO.Fe_2O_3$ se réduit directement en fer et ferrite dicalcique pour 67 % H_2 .

FeO représente un protoxyde de fer saturé en chaux.

.../...

FIG. 8 - REDUCTION DU FERRITE MONOCALCIQUE

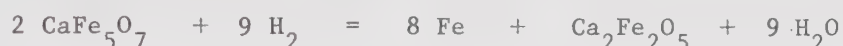


4° Réduction de Fe_{1-x}O saturé en chaux

Sa pression d'oxygène est légèrement inférieure à celle du protoxyde de fer pur. Nous reviendrons en détail sur cette réaction.

5° Réduction de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en fer et chaux

Aux températures inférieures à 840°C ., la pression d'oxygène de $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ devient inférieure à celle du protoxyde de fer. La réduction de ce composé se fait directement en fer et ferrite bicalcique sans passer par l'intermédiaire de la phase protoxyde:



b) Réduction de mélanges Fe_2O_3 - CaFe_2O_4

La figure 7 montre les isothermes de réduction à 1000°C ., de mélanges contenant 7,5 % et 16,8 % de chaux. Cette dernière teneur est celle de l'oxyde triple $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. On observe les étapes suivantes :

- 1° Réduction du mélange en $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.
- 2° Réduction de Fe_3O_4 en protoxyde de fer.
- 3° Réduction de $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ en $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
- 4° Réduction de $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ en $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_{1-x}\text{O}$.
- 5° Réduction de Fe_{1-x}O saturé de chaux en fer.
- 6° Réduction de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en $\text{Fe} + \text{CaO}$.

Aux températures inférieures à 840°C ., le protoxyde de fer se réduit avant le composé $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. (les étapes 4 et 5 sont inversées).

Pour les plus faibles teneurs en chaux, les raies des composés ternaires disparaissent des clichés de rayons X et l'on observe seulement la réduction progressive de la phase protoxyde vers sa limite inférieure d'oxydation.

c) Réduction du protoxyde saturé en chaux

Le tableau III permet de comparer nos résultats (H_2 % relatifs, aux équilibres $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}/\text{Fe}$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{Fe}$) à ceux de CIRILLI et BURDESE (31). L'écart, en ce qui concerne la pression d'oxygène de l'équilibre $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}/\text{Fe}$ est sensible. Les solutions solides $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}$ considérées sont les solutions solides saturées de chaux dans le protoxyde de fer.

.../...

TABLEAU III

		800°C.	900°C.	1000°C.	1100°C.
$\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}$		66,5	62,5	59,5	57,0
Présente Etude	$(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}/\text{Fe}$	66,5	63	60,5	59,5
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{Fe}$	79,5	73,5	68,5	65,0
CIRILLI BURDESE	$(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}/\text{Fe}$		64,5	64,5	65,0
	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{Fe}$	79	72,5	68	64

D'après les résultats de CIRILLI et BURDESE (31), la pression d'oxygène de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ deviendrait supérieure à celle de la solution solide saturée $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}$ aux températures supérieures à 1070°C. Nos résultats nous montrent au contraire que le ferrite dicalcique est toujours plus stable (sa pression d'oxygène est toujours inférieure) que le protoxyde de fer saturé en chaux. Ils sont confirmés qualitativement par le fait que nous n'avons jamais observé la coexistence des deux solutions solides saturées.

Nos mesures d'équilibre jointes aux déterminations de solubilité nous ont permis de calculer l'activité du protoxyde de fer en fonction de sa concentration dans les solutions solides $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O}$. La courbe a_{FeO} vs N_{FeO} est représentée figure 12. Nous la comparons à celle que l'on peut calculer à partir des résultats de CIRILLI et BURDESE et à celle donnée par TURKDOGAN(46) dans le cas des produits fondus à 1550°C..

D - CONCLUSION ET DISCUSSION

Sur la figure 9, nous avons reporté, pour chaque réaction étudiée précédemment, la teneur en hydrogène à l'équilibre en fonction de la température. Chaque courbe correspond à un équilibre monovariant entre trois phases condensées (aux températures considérées, il s'agit de trois phases solides) et une phase gazeuse. Deux courbes se rencontrent en un point d'équilibre invariant entre quatre phases condensées et une phase gazeuse.

.../...

FIG. 9 - EQUILIBRES DANS LE
SYSTEME Fe-Ca-O

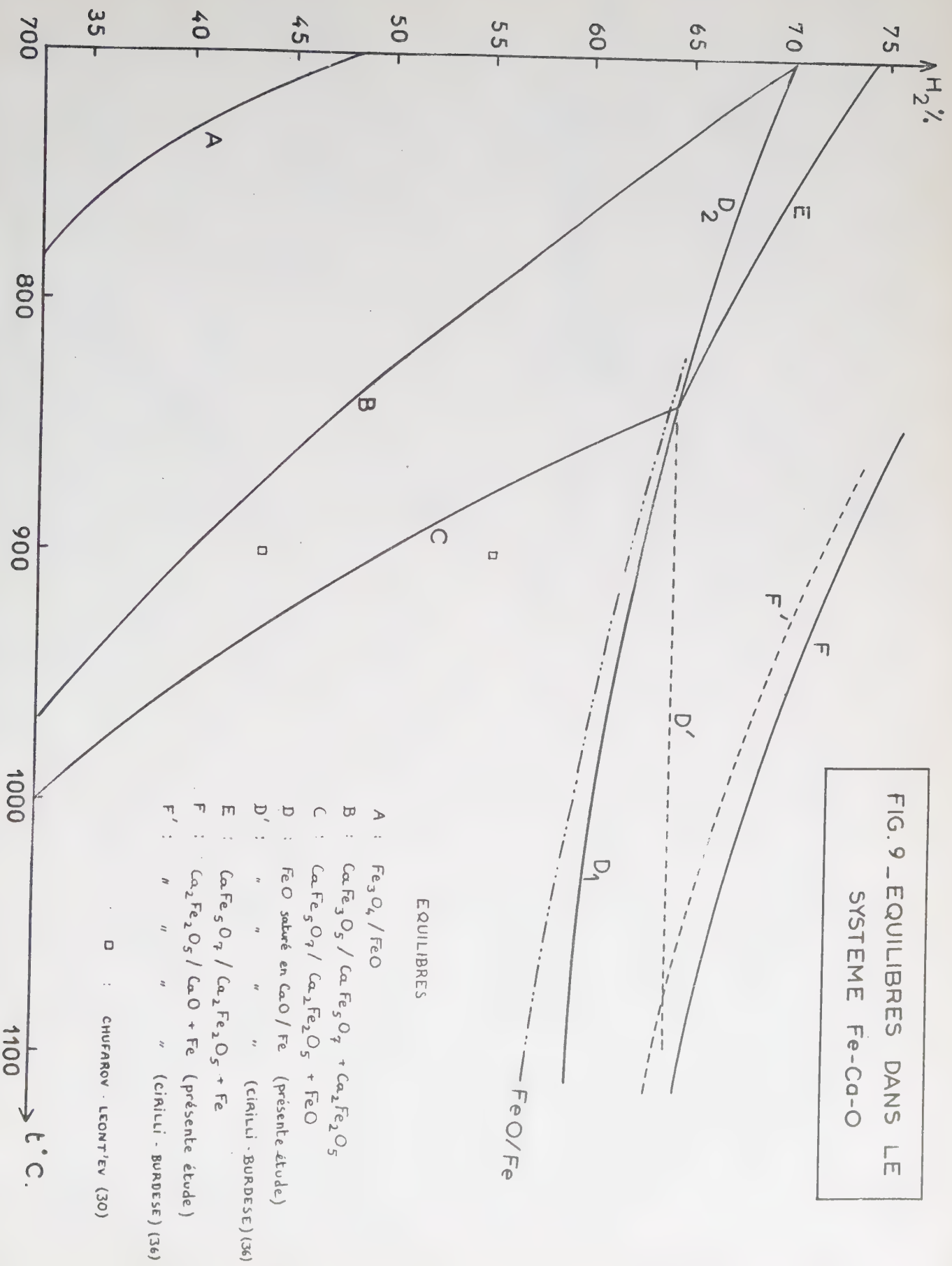


FIG-10. $t > 840^{\circ}\text{C.}$

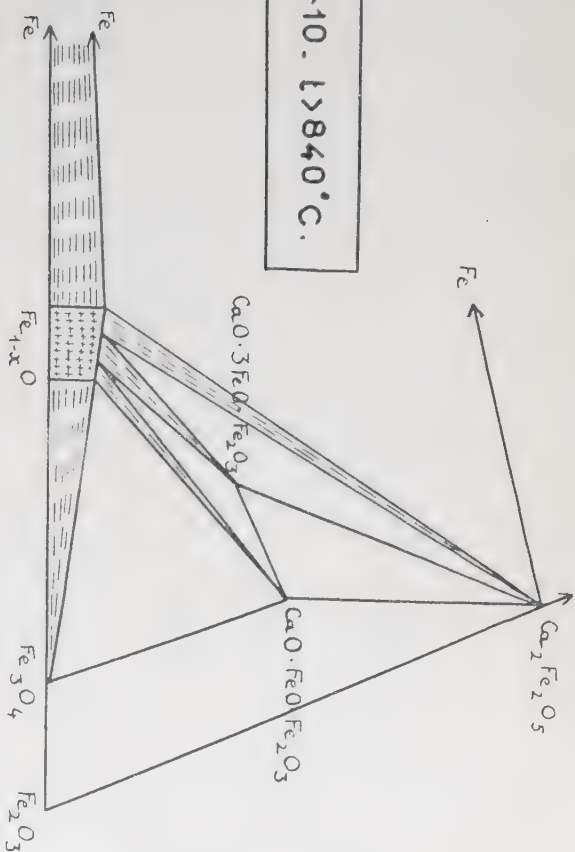
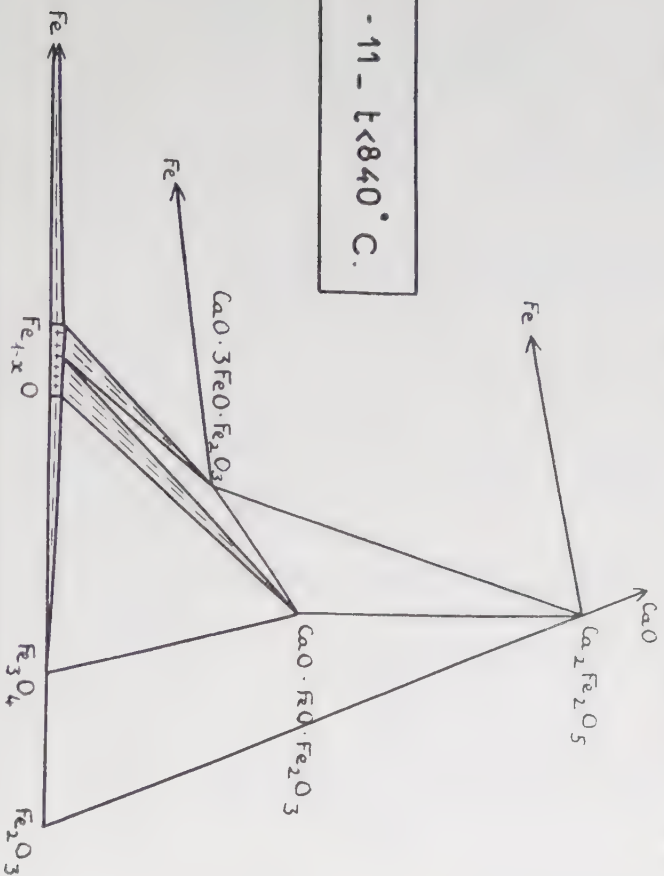
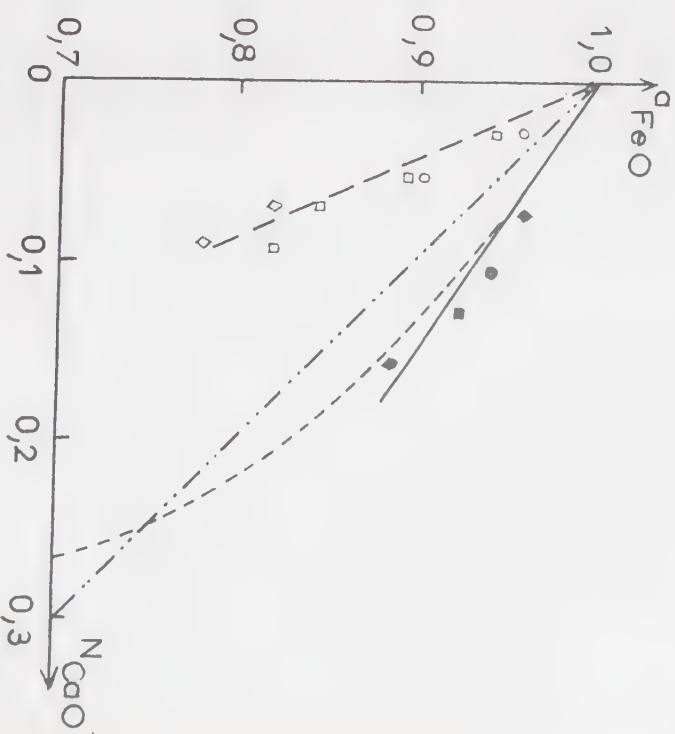


FIG-11. $t < 840^{\circ}\text{C.}$



DIAGRAMMES Fe - Ca - O

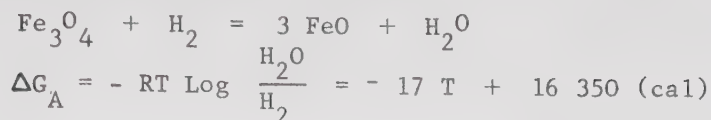
FIG.12 - ACTIVITE DE FeO DANS
LES SOLUTIONS
SOLIDES FeO-CaO



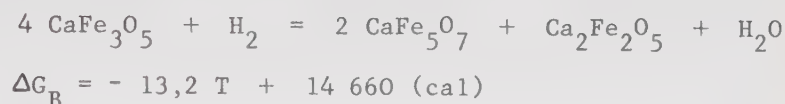
----- 1550°C. TURKDOGAN (46)
900°C. 1000°C. 1100°C.

○ □ ◇ CIRILI et BURDESE (36)
● ■ ◆ PRÉSENTE ÉTUDE

(A) Equilibre Fe_3O_4 - FeO - CaFe_3O_5 :

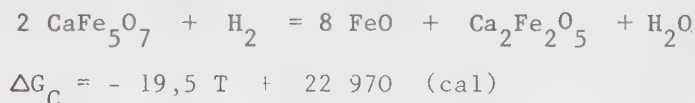


(B) Equilibre CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$:

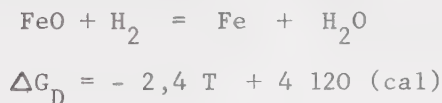


Cette courbe représente également l'équilibre entre les phases CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 - FeO.

(C) Equilibre CaFe_5O_7 - FeO - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$:

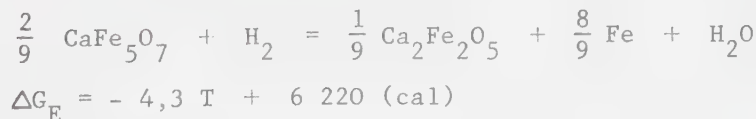


(D) Equilibres $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - FeO - Fe (D_1) et CaFe_3O_5 - FeO - Fe (D_2)



Cette expression de ΔG_D n'est rigoureuse qu'aux températures inférieures à 800°C., températures pour lesquelles la solubilité de la chaux dans le protoxyde de fer ne modifie guère l'équilibre.

(E) Equilibre CaFe_5O_7 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - Fe :



Entre ΔG_C , ΔG_D et ΔG_E , nous avons la relation, vérifiée par l'expérience :

$$9 \Delta G_E = 8 \Delta G_D + \Delta G_C$$

.../...

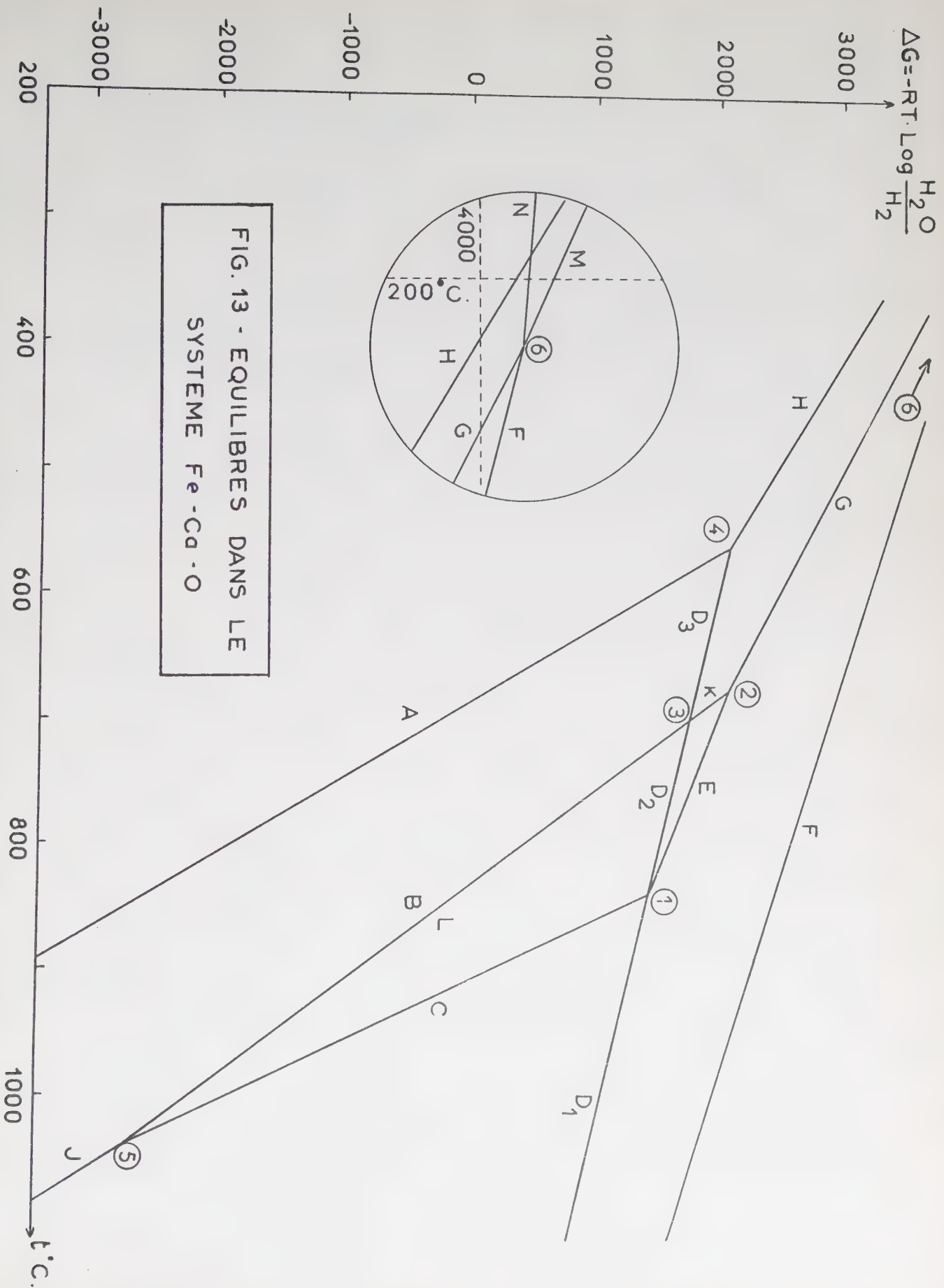
FIGURE 13 - EQUILIBRES DES PHASES DANS LE SYSTEME Fe-Ca-O

POINTS INVARIANTS :

- 1 : Fe - FeO - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaFe_5O_7 .
 2 : Fe - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 .
 3 : Fe - FeO - CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 .
 4 : Fe - FeO - Fe_3O_4 - CaFe_3O_5 .
 5 : FeO - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 .
 6 : Fe - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaFe_3O_5 - CaO.

COURBES MONOVARIANTES :

- A : CaFe_3O_5 - Fe_3O_4 - FeO
 B : CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.
 C : CaFe_5O_7 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - FeO.
 D₁ : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - FeO - Fe.
 D₂ : CaFe_5O_7 - FeO - Fe.
 D₃ : CaFe_3O_5 - FeO - Fe.
 E : CaFe_5O_7 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - Fe.
 F : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaO - Fe.
 G : CaFe_3O_5 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - Fe.
 H : CaFe_3O_5 - Fe_3O_4 - Fe.
 J : CaFe_3O_5 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - FeO.
 K : CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 - Fe.
 L : CaFe_3O_5 - CaFe_5O_7 - FeO.
 M : CaFe_3O_5 - CaO - Fe.
 N : CaFe_3O_5 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaO.



(F) Equilibre $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - CaO - Fe :



$$\Delta G_F = - 3,07 T + 5\,920 \text{ (cal)}$$

Il est possible, à partir de ces résultats, de rechercher quels sont les points invariants du système et de calculer toutes les courbes monovariantes arrivant en ces points. Nous avons tracé, sur la figure 13, toutes les courbes d'équilibre possibles entre les phases du système Fe-Ca-O à l'état solide.

Point d'équilibre invariant n° 1 (840°C. - 64,6 % H_2)

C'est le point de rencontre des quatre courbes C, D_1 , D_2 , E. Il représente l'équilibre entre les phases Fe, FeO, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_5O_7 .

Point d'équilibre invariant n° 2 (680°C. - 75,4 % H_2)

On observe l'équilibre entre les phases Fe, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_3O_5 , et CaFe_5O_7 . C'est le point de rencontre des courbes B, E, et de la courbe G, courbe d'équilibre entre CaFe_3O_5 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et Fe.



$$\Delta G_G = \frac{9}{10} \Delta G_E + \frac{1}{10} \Delta G_B = - 5,19 T + 7\,053 \text{ (cal)}$$

Point d'équilibre invariant n° 3 (700°C. - 71 % H_2)

On observe l'équilibre entre les phases Fe, FeO, CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 . La courbe K, qui joint les points d'équilibre invariant n° 2 et 3 représente l'équilibre monovariant entre les phases Fe, CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 ; elle est métastable.

Point d'équilibre invariant n° 4 (560°C. - 78,7 % H_2)

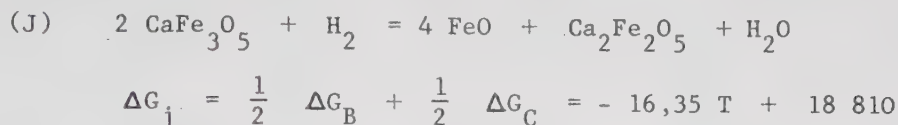
C'est le point triple du diagramme de CHAUDRON. Dans le système Fe-Ca-O, il représente l'équilibre entre les phases Fe, FeO, Fe_3O_4 , CaFe_3O_5 .

Point d'équilibre invariant n° 5 (1045°C. - 26 % H_2)

On observe l'équilibre entre les phases FeO, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_3O_5

.../...

et CaFe_5O_7 . C'est le point de rencontre des courbes B, C et de la courbe J, courbe d'équilibre entre CaFe_3O_5 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et FeO :



Point d'équilibre invariant n° 6 (260°C . - 98,2 % H_2)

C'est le point de rencontre des courbes F et G. Il représente l'équilibre entre les phases CaFe_3O_5 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaO et Fe .

Les courbes M (équilibre $\text{CaFe}_3\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Fe}$) et N (équilibre $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaFe}_3\text{O}_5 - \text{CaO}$) dont la partie stable se situe en dessous de 260°C . peuvent être calculées théoriquement, mais les faibles températures et les fortes teneurs en hydrogène nécessaires ne permettent pas d'atteindre l'équilibre expérimentalement.

Nos résultats expérimentaux joints aux considérations théoriques précédentes nous permettent d'établir le diagramme des phases à l'intérieur du système Fe-Ca-O à toutes les températures pour lesquelles on n'observe pas l'apparition d'une phase liquide (fig. 14).

En résumé, les traits caractéristiques du système Fe-Ca-O sont les suivants :

- Existence de deux composés ternaires $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$, ce dernier n'étant stable qu'entre 700°C . et 1045°C .

- Existence d'une solubilité réciproque limitée de la chaux et du protoxyde de fer.

- Dismutation du protoxyde de fer en présence de chaux et impossibilité de la coexistence des deux solutions solides, quelle que soit la température. A la lumière de nos résultats joints à ceux de CIRILLI et BURDESE nous avons pu donner une représentation schématique du système pseudo-binaire " FeO-CaO " (fig. 15).

des autres se rapportent aux courbes d'équilibre de la figure 13

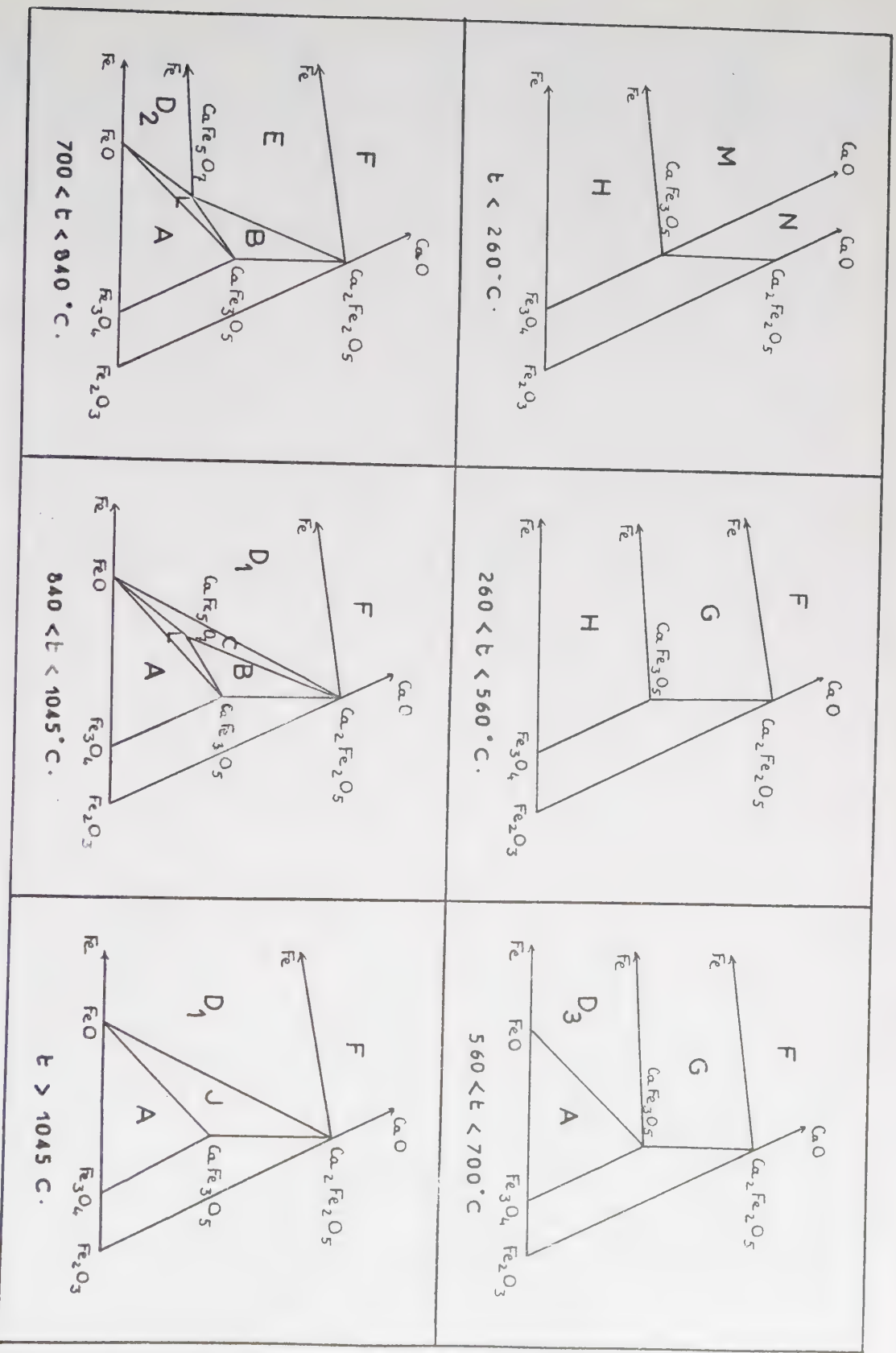
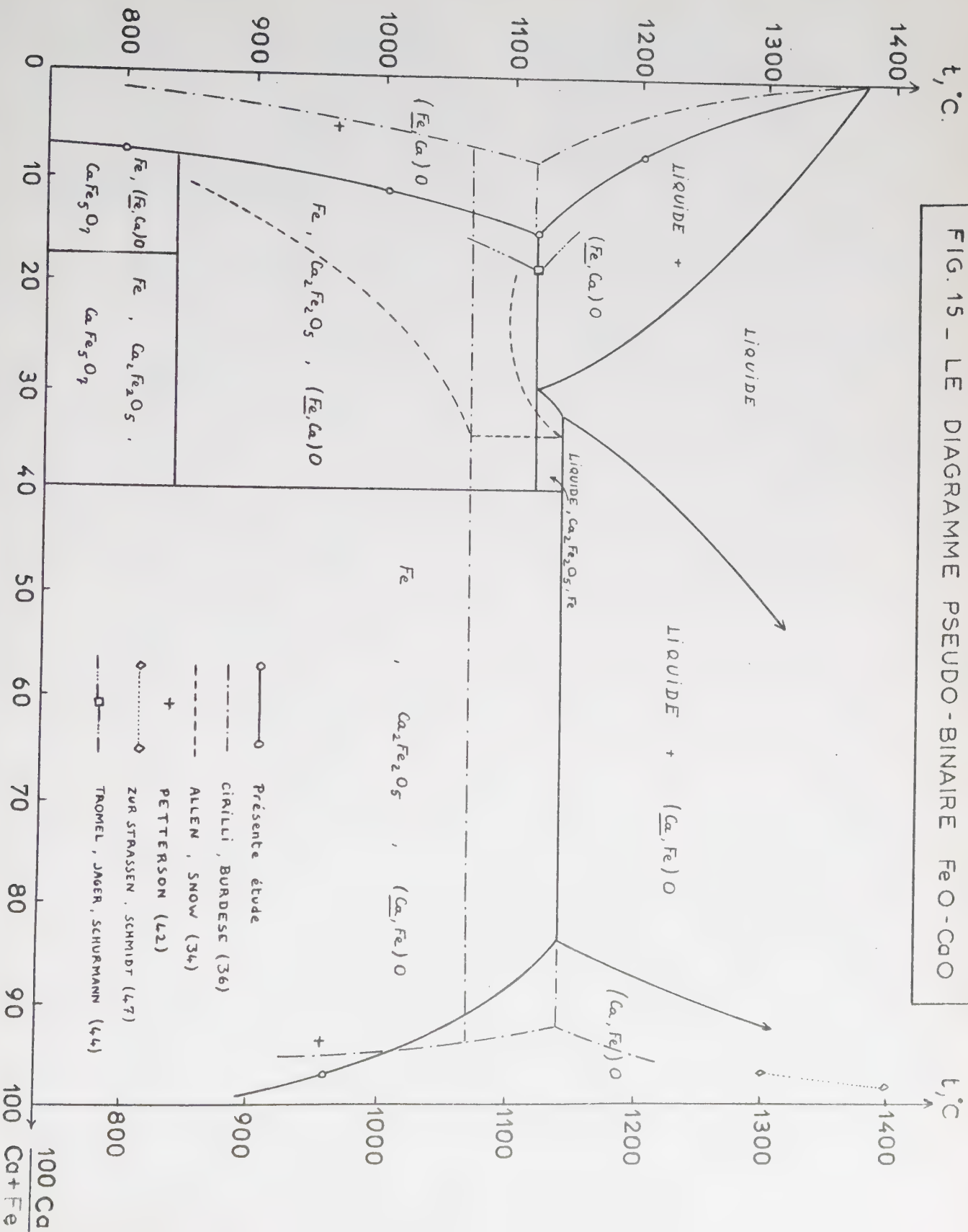


FIG. 14 - DIAGRAMMES DES PHASES DANS LE SYSTEME Fe-Co-O
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

FIG. 15 - LE DIAGRAMME PSEUDO-BINAIRE FeO-CaO



CHAPITRE 5 : LE SYSTEME Fe-Sr-O

A - FORMATION DES FERRITES DE STRONTIUM

1° Données bibliographiques

Les travaux effectués sur le système Fe_2O_3 -SrO sont peu nombreux et les données obtenues très contradictoires.

C'est ainsi que FORESTIER (50) signale l'existence du métaferrite SrFe_2O_4 dont les propriétés (système hexagonal compact et ferromagnétisme) seraient voisines de celles de son homologue au baryum.

D'après WATANABE (54), le système Fe_2O_3 -SrO comprendrait trois phases :

- $2\text{SrO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, hexagonale et magnétique
- $5\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, de structure inconnue
- $7\text{SrO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, cubique ($a = 3,86 \cdot n \text{ \AA}$, n entier)

BATTI (48), en traçant le diagramme binaire Fe_2O_3 -SrO, a mis en évidence l'existence de quatre ferrites de Strontium :

- $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$: fusion incongruente à 1448°C .
- $7\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$: fusion incongruente à 1243°C .
- $2\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: fusion congruente à 1600°C .
- $3\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: fusion incongruente à 1520°C .

MASSAZZA et FADDA (52) déterminèrent par la suite leur enthalpie de formation en mesurant leur chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique.

Si nous essayons de préparer les ferrites signalés par la littérature en chauffant à l'air des mélanges intimes Fe_2O_3 -Sr CO_3 , nous constatons que, dans les produits les plus riches en strontium, une partie du fer passe à un état d'oxydation supérieur à 3. Qualitativement, on détecte le fer (IV) présent en dissolvant l'échantillon dans l'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore que l'on identifie en le faisant barbotter dans une solution d'iodure de potassium et d'amidon. Le chlore oxyde IK avec libération d'iode qui colore l'amidon en bleu.

.../...

Les ferrates (IV) de strontium sont connus, mais le fer n'est jamais entièrement à la valence 4. BRISI (49) décrit le composé $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ de structure quadratique (analogue à $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$) que l'on obtient facilement en chauffant à 1100°C . sous air un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SrCO}_3$. KANAMORI (51) signale également SrFeO_{3-x} de structure cubique, type pérowskite ($a = 3,869 \text{ \AA}$).

Les échantillons contenant du fer (IV) sont facilement réduits lorsqu'ils sont chauffés sous atmosphère neutre ou oxydo-réductrice $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ riche en vapeur d'eau. On obtient alors des oxydes doubles de fer (III) et de strontium.

En chauffant à l'air des mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ riches en oxyde ferrique on n'observe pas l'apparition de fer tétravalent.

2° Réactions $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

Nous préparons les mélanges riches en fer ($\frac{\text{Sr}}{\text{Fe}} < 1$) par calcination à l'air de mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrCO}_3$. Lorsque $\frac{\text{Sr}}{\text{Fe}} > 1$, nous effectuons la réaction sous atmosphère oxydo-réductrice. Nous vérifions ensuite, dans les produits finaux, l'absence de fer (II) ou de fer (IV).

L'étude radiocristallographique nous a permis d'identifier trois oxydes doubles de fer (III) et de strontium :

- $\text{SrO.6Fe}_{2-3}\text{O}_3$, hexagonal et ferromagnétique. Il présente le même cliché de rayons X que son homologue au baryum. Ses paramètres sont :

$$a = 5,88 \text{ \AA}, \quad c = 23,0 \text{ \AA}$$

- $\text{7SrO.5Fe}_{2-3}\text{O}_3$. L'étude des isothermes de réduction de divers mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ nous permettra, ainsi que nous le verrons plus loin, de confirmer la formule de ce composé.

Nous pensons pouvoir lui attribuer une structure orthorhombique ayant pour paramètres :

$$a = 9,51 \text{ \AA}, \quad b = 12,49 \text{ \AA}, \quad c = 5,58 \text{ \AA}$$

- $\text{2SrO.Fe}_{2-3}\text{O}_3$. Nous pensons qu'il possède, comme son homologue au calcium, une structure orthorhombique, ayant pour paramètres :

$$a = 8,50 \text{ \AA}, \quad b = 10,34 \text{ \AA}, \quad c = 7,80 \text{ \AA}$$

Rappelons que les structures que nous proposons ont été déterminées à l'aide de diagrammes de poudre. Elles permettent seulement d'interpréter les distances réticulaires observées. (Annexes C et D). .../...

Nous constatons, avec BATTI (48), la non-existence du métaferrite SrFe_2O_4 qui est en réalité un mélange de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

Par contre, nous n'avons pas pu confirmer l'existence du ferrite $3\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Les clichés de rayons X des deux composés $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ sont identiques, et de plus, ils présentent les mêmes bandes d'absorption dans l'infra-rouge, bandes situées à 350, 450, 850 et 1450 cm^{-1} . Il semble bien que $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ soit en réalité un mélange de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et de SrO .

B - LES REACTIONS $\text{Fe}_{1-x}\text{O}-\text{SrO}$.

1° Réactions de dissolution.

Les deux oxydes FeO et SrO cristallisent dans le même système, cubique à faces centrées, mais leur paramètre cristallin ($4,30 \text{ \AA}$ et $5,15 \text{ \AA}$ respectivement) sont beaucoup trop différents pour que l'on puisse observer une miscibilité réciproque notable.

Expériences : Nous effectuons la réaction $\text{Fe}_{0,95}\text{O} + 0,05 \text{ SrO}$. Le paramètre cristallin du protoxyde de fer initial est de $4,310 \text{ \AA}$.

a) Réaction à 850°C pendant 72 heures en ampoule scellée sous vide. Le paramètre du protoxyde de fer après dissolution était de $4,317_2 \text{ \AA}$.

b) Réaction à 1100°C . pendant 24 heures sous atmosphère d'azote désoxygéné. Le paramètre était alors de $4,322_4 \text{ \AA}$.

Si nous appliquons la loi de Végard à la solution solide $(\text{Fe},\text{Sr})\text{O}$, nous pouvons estimer la solubilité de l'oxyde de strontium dans le protoxyde de fer :

- 0,8 mole % à 850°C .
- 1,5 mole % à 1100°C .

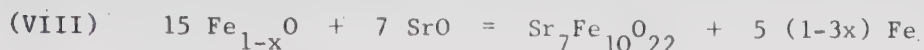
GLEITZER (56) estime que la solubilité de SrO dans FeO ne doit pas dépasser 1 % à la température de 900°C .

Inversement, nous n'avons pas réussi à observer, aux températures inférieures à 1100°C ., une solubilisation du protoxyde de fer dans l'oxyde de strontium.

.../...

2° Réactions de dismutation

L'addition d'un excès d'oxyde de strontium amène la dismutation du protoxyde de fer en fer métal et ferrite de strontium suivant la réaction :



Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait dans le cas du système Fe-Ca-O nous donne l'enthalpie libre de cette réaction :

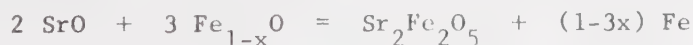
$$\Delta G_8 = - \frac{15}{2} RT \log \frac{p_A}{p_B}$$

p_A et p_B étant respectivement les pressions d'oxygène à l'équilibre du protoxyde de fer et du ferrite de strontium. La réaction se fait dans le sens de la dismutation lorsque $p_A > p_B$. Nous verrons qu'il en est toujours ainsi aux températures auxquelles nous travaillons (pour $t > 1050^\circ\text{C}$., nous observons l'apparition d'une phase liquide).

Nous constatons, contrairement à ce qui se passe dans le cas du calcium, que le ferrite qui se forme d'abord n'est pas le plus riche en oxyde basique. Seule l'addition d'un excès d'oxyde de strontium amène la formation d'orthoferrite :



Inversement, le protoxyde de fer en présence d'oxyde de strontium se dismute suivant la réaction :



C - REDUCTION DE MELANGES Fe_2O_3 -SrO

1° Réduction de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Le ferrite distrontique se réduit directement en fer métallique et oxyde de strontium, sans formation de produits ferreux intermédiaires :



Sa pression d'oxygène est inférieure à celle du ferrite dicalcique : à 800°C ., le fer métal ne commence à apparaître que sous des teneurs en

.../...

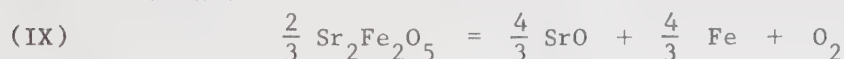
hydrogène supérieures à 85 % ; à 1000°C., il faut plus de 75 % H₂. La réaction est lente et incomplète, mais, sur les clichés de rayons X, nous n'observons pas, durant la réduction, d'autres raies que celles du fer, du ferrite dicalcique et de l'oxyde de strontium.

Un mélange SrO-Sr₂Fe₂O₅ se comporte à la réduction comme l'orthoferrite de strontium pur : nous observons l'apparition du fer métal pour les mêmes teneurs en hydrogène du mélange oxydo-réducteur.

Ces observations montrent que l'existence d'un ferrite de strontium plus riche en SrO que Sr₂Fe₂O₅ est peu probable.

Chaleur de formation de Sr₂Fe₂O₅

Nous déduisons des résultats précédents l'enthalpie libre relative à la réaction :



$$\Delta G_9 = - RT \log p_{\text{O}_2} = 136\,600 - 36,5 T (\pm 1000 \text{ cal/mole O}_2)$$

Cette expression nous permet de calculer l'enthalpie libre de formation du ferrite distrontique à partir des oxydes :



$$\Delta G_f = - 14\,400 - 3,1 T (\pm 3000 \text{ cal/mole})$$

$$\text{Soit : } \Delta H_f = - 14,4 \text{ kcal/mole (MASSAZZA : } \Delta H_f = - 30,9 \text{ kcal/mole)}$$

$$\Delta S_f = 3,1 \text{ cal/d}^\circ \text{ K. mole}$$

Les données de la littérature nous montrent que l'entropie de formation d'un ferrite à partir de ses oxydes est de l'ordre de 5 cal/d°K. par mole de Fe₂O₃ engagé.

ΔH_f et ΔS_f varient peu avec la température, les chaleurs spécifiques des ferrites pouvant, avec une bonne approximation être prises égales à la somme des chaleurs spécifiques des oxydes constituants.

Nous discuterons plus loin de la différence observée entre la détermination de ΔH faite par voie calorimétrique (MASSAZZA) et notre détermination, faite au moyen des équilibres d'oxydo-réduction.

.../...

2° Réduction de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

Il se réduit avec formation de fer métallique et de ferrite distron-
tique suivant la réaction :



Nous observons qu'avant l'apparition du fer métal, l'isotherme de réduction tend à s'écarter légèrement de l'axe vertical $\text{O/Fe} = 1,5$; le ferrite initial s'altère et perd une partie de son oxygène lorsque l'atmosphère à laquelle il est soumis devient plus réductrice.

Nous retrouverons le même phénomène lorsque nous étudierons la réduction du métaferrite de baryum BaFe_2O_4 ; nous ne l'avons pas observé pour $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

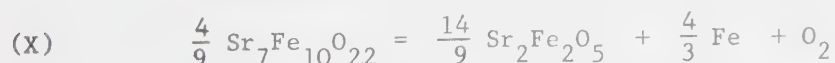
TABLEAU IV

REDUCTION DE $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$			
	800°C.	900°C.	1000°C.
H_2 %	72,5	68	64
- RT Log p_{O_2} (kcal/mole O_2)	94,2	91,0	87,5

A 800°C., à sa limite inférieure d'oxydation (limite coté fer), le rapport O/Fe de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x}$ est égal à 1,45, ce qui correspond à une valeur de $x = 0,5$

Chaleur de formation de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

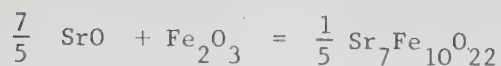
Nous déduisons du tableau IV l'enthalpie libre relative à la réaction:



$$\Delta G_{10} = - RT \text{ Log } p_{\text{O}_2} = 130\,800 - 34 T \text{ (cal/mole } \text{O}_2\text{)}.$$

D'où l'on déduit l'enthalpie libre de formation de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ à
partir de ses oxydes :

.../...



$$\Delta G_f = - 11\,800 - 4,1 \text{ T}$$

$$\Delta H_f = - 11,8 \text{ kcal/mole Fe}_2\text{O}_3 \text{ engagé (MASSAZZA : } - 12,6 \text{ kcal/mole)}$$

3° Réduction de SrFe₁₂O₁₉

L'hexaferrite de strontium, soumis à l'action d'une atmosphère oxydo-réductrice H₂-H₂O se comporte comme un mélange Fe₂O₃-Sr₇Fe₁₀O₂₂. Nous observons les étapes suivantes :

1° Réduction de SrFe₁₂O₁₉ en Fe₃O₄ et Sr₇Fe₁₀O₂₂

2° Réduction de la magnétite en protoxyde de fer

3° Réduction du protoxyde de fer en fer métallique

4° Réduction de Sr₇Fe₁₀O₂₂ en Sr₂Fe₂O₅ et Fe

5° Réduction de Sr₂Fe₂O₅ en SrO et Fe.

Les isothermes de réduction sont donc simples, car nous n'avons pas observé, comme pour le ferrite monocalcique, la formation d'oxydes mixtes de fer (II), de fer (III) et de strontium.

Remarquons que les mélanges H₂-H₂O définissent des pressions d'oxygène trop basses qui ne permettent pas d'explorer l'intérieur du triangle Fe₂O₃-Fe₃O₄-Sr₇Fe₁₀O₂₂ dans le diagramme Fe-Fe₂O₃-SrO. Par analogie avec le cas du baryum, nous pouvons penser qu'il existe dans ce triangle un composé ternaire de formule SrO.2FeO.8Fe₂O₃ (ou SrFe₁₂O₁₉.2 Fe₃O₄). Son existence, pressentie par BATTI n'a toutefois jamais été recherchée.

Réduction des mélanges Fe₂O₃-Sr₇Fe₁₀O₂₂

L'étude de leurs isothermes de réduction permet de confirmer la formule brute du ferrite Sr₇Fe₁₀O₂₂.

Nous fixons l'atmosphère H₂-H₂O de manière à nous placer dans le domaine d'existence de la magnétite. Le mélange 7SrO + 5Fe₂O₃ n'est, dans ces conditions, pas réduit, et son rapport O/Fe reste égal à 1,5. Dans les autres échantillons, après avoir atteint l'équilibre, nous nous trouvons en présence de deux phases : la phase magnétite et la phase ferrite de strontium. Si nous

.../...

FIG. 16 - REDUCTION A 800 C. DE
MELANGES Fe_2O_3 - SrO

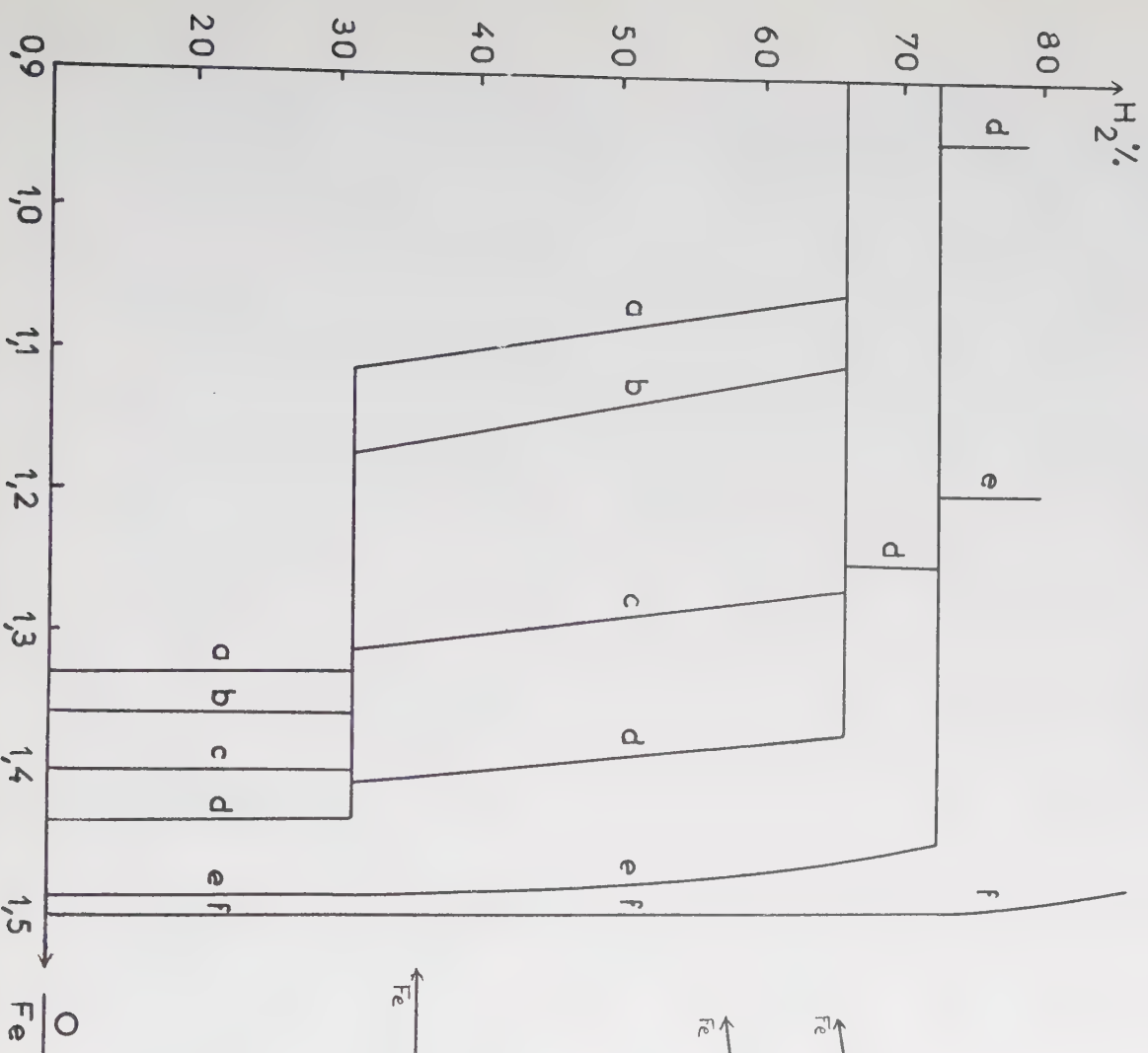
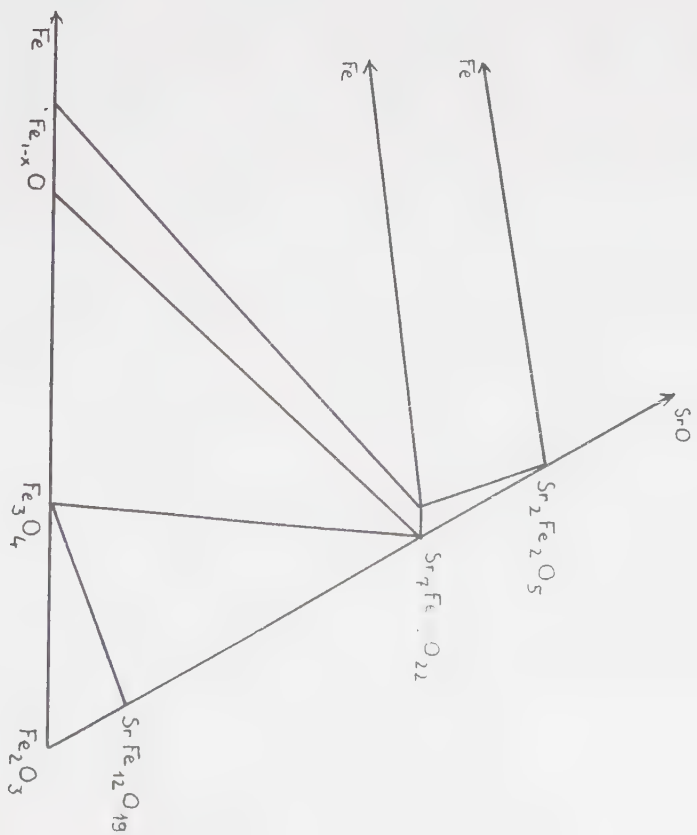


FIG. 17 - LE DIAGRAMME Fe - Sr - O



COMPOSITION DES MELANGES :

a :	$\frac{100 \text{ Sr}}{\text{Sr} + \text{Fe}} = 0$	d :	$\frac{100 \text{ Sr}}{\text{Sr} + \text{Fe}} = 38$
b :	" = 11	e :	" = 45
c :	" = 25	f :	" = 55

portons, sur le diagramme Fe-Sr-O les points représentatifs de chaque mélange à l'équilibre, nous constatons qu'ils sont tous situés sur la droite joignant Fe_3O_4 à $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

Sous des atmosphères plus riches en hydrogène, nous pénétrons dans le domaine d'existence du protoxyde de fer, et de plus, le ferrite de strontium commence à perdre son oxygène. Nous nous trouvons alors en présence de deux phases Fe_{1-x}O et $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$, x' dépendant de l'atmosphère. Leur domaine, sur le diagramme Fe-Sr-O (figure 17) n'est plus un simple segment de droite, mais un quadrilatère (trapèze ayant deux côtés parallèles à Fe- Fe_2O_3). La figure 16 représente les isothermes de réduction à 800°C. de divers mélanges Fe_2O_3 -SrO.

D - CONCLUSION

1° Le système Fe-Sr-O

L'étude des isothermes de réduction de mélanges Fe_2O_3 -SrO nous a permis de tracer le diagramme de phase du système Fe-Sr-O et de confirmer l'existence des trois ferrites de strontium ; $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Nous n'avons par ailleurs pas pu mettre en évidence l'existence des ferrites SrFe_2O_4 et $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ signalés dans la littérature.

Les ferrites sont d'autant plus difficiles à réduire qu'ils sont plus basiques. L'hexa-ferrite a, au contraire, une pression d'oxygène élevée, et nous avons vu que l'intérieur du domaine Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ ne pouvait pas être atteint sous des atmosphères H_2 - H_2O .

Inversement, la facilité avec laquelle les mélanges Fe_2O_3 -SrO s'oxydent à l'air et donnent naissance à des produits contenant du fer (IV) croît avec leur teneur en oxyde de strontium. Il est vraisemblable que le composé $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ de BATTI (48) obtenu par chauffage à l'air à 1200°C. d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SrCO}_3$ soit en réalité le ferrate $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ étudié par BRISI (49), composé dans lequel tout le fer n'est d'ailleurs pas sous forme tétravalente.

Le diagramme Fe-Sr-O ne comporte pas de solutions solides, exception faite de la solubilité très faible de SrO dans FeO ; nous avons vu que la solubilité inverse doit être inférieure à 1 % à la température de 1100°C.

.../...

Suivant l'atmosphère à laquelle nous soumettons divers mélanges Fe_2O_3 - SrO , nous observons les domaines biphasés suivants :

- Fe_3O_4 - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$
- $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$
- $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$ - Fe_{1-x}O
- $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$ - Fe (x' maximum)
- $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - Fe

D'où nous traçons le diagramme de phase du système Fe-Sr-O (figure 17) qui comporte les quatre domaines triphasés :

- Fe - SrO - $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
- Fe - $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$ (x' maximum)
- Fe - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22-x'}$ - Fe_{1-x}O (x' maximum, x minimum)
- Fe_{1-x}O - $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ - Fe_3O_4 (x maximum)

2° Chaleur de formation des ferrites de strontium

Nous avons observé une différence notable entre la chaleur de formation de l'orthoferrite de strontium $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ mesurée calorimétriquement par MASSAZZA et FADDA (52) et celle que nous avons obtenue au moyen des équilibres d'oxydo-réduction. L'accord est meilleur pour $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

Si nous considérons les valeurs données par MASSAZZA et si nous supposons que la variation d'entropie due à la formation d'un ferrite est de 5 cal/d°K. par mole de Fe_2O_3 engagée, nous pouvons calculer les enthalpies libres relatives aux réactions (IX) et (X) :

$$\begin{aligned}\Delta G_9 &= 147\,600 - 35\,T \\ \Delta G_{10} &= 110\,000 - 35\,T\end{aligned}$$

La différence avec nos résultats expérimentaux est, on le voit, considérable. Traduits en H_2 % à l'équilibre, les expressions ci-dessus signifieraient pas exemple, qu'à la température de 800°C., le ferrite distrontique ne commencerait à se réduire que sous des atmosphères contenant plus de 99 % H_2 (l'expérience donne 85 %) ou bien que le composé $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ n'existerait plus à cette même température, sous des atmosphères dont la teneur en hydrogène serait supérieure à 1,5 % (l'expérience donne 72,5 %).

.....

Nous pensons donc que la chaleur de formation de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à partir de ses oxydes est plus voisine de 14,4 kcal/mole que de la valeur donnée par MASSAZZA (30,9 kcal/mole). La différence que nous observons doit provenir d'une oxydation partielle à l'air de l'orthoferrite en ferrate SrFeO_3 . MASSAZZA et FADDA préparaient en effet leurs ferrites en chauffant pendant 48 heures à 1250°C. sous air des mélanges Fe_2O_3 -SrO.

La chaleur de formation du ferrite $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ est de 5. 11,8 kcal/mole (MASSAZZA donne 5. 12,6). L'accord entre les deux déterminations est bon, car $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ n'est pas susceptible de s'oxyder à l'air.

Par extrapolation, nous pouvons estimer à 3 kcal/mole Fe_2O_3 la chaleur de formation de l'hexaferrite de strontium, soit 18 kcal pour la molécule de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

CHAPITRE 6 : LE SYSTEME Fe-Ba-O

A - INTRODUCTION

Une étude russe récente (67) a montré l'intérêt de l'emploi d'oxyde de baryum comme addition dans les laitiers basiques, pour en abaisser le point de fusion. Il est malgré tout peu utilisé en métallurgie, et, si le système binaire Fe_2O_3 -BaO a fait l'objet de quelques travaux dont les résultats sont d'ailleurs peu concordants, les études faites sur le diagramme Fe-Ba-O sont pratiquement inexistantes. Nous notons cependant que les composés ternaires $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $2\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$, ferromagnétiques, sont bien connus.

1° Réactions Fe_2O_3 -BaO

Elles furent tout d'abord étudiées par ADELSCOELD (55) qui signala l'existence de l'hexaferrite de baryum $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, puis reprises en 1946 par ERCHAK, FRANKUCHEN et WARD (60) qui mirent en évidence la formation possible à l'air d'oxydes doubles dans lesquels le fer se trouvait en partie à un degré d'oxydation supérieur à 3. Le ferrate (IV) : BaFeO_3 (O/Fe = 2), de structure cubique, type pérowskite, n'a pas été préparé dans ces conditions, mais par chauffage à l'air d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaCO}_3$, on arrive à un composé de formule $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ (O/Fe = 1,625) et de structure analogue.

Comme dans le cas des ferrites de strontium, les produits dans lesquels le fer passe le plus facilement à la valence 4 sont ceux dont la teneur en oxyde de baryum est la plus élevée. Ces ferrates, noirs, perdent facilement leur oxygène en excès lorsqu'ils sont chauffés sous atmosphère neutre ou oxydo-réductrice H_2 - H_2O . Ils donnent alors des oxydes doubles de fer (III) et de baryum dont la couleur, orangé, rouge ou marron dépend de la composition.

Les mélanges les plus riches en fer (Fe/Ba > 2) ne donnent pas lieu, par chauffage à l'air, à la formation de fer tétravalent.

2° Le système Fe-Ba-O

GLEITZER (56) a étudié les réactions de dismutation du protoxyde de fer en présence d'oxyde de baryum et montré que le métaferrite de

.....

baryum BaFe_2O_4 subissait, au cours de sa réduction, un début de décomposition, avec formation de produits ferreux intermédiaires. Plus récemment, BATTI (58), en décomposant divers mélanges Fe_2O_3 - BaFe_2O_4 sous des atmosphères pauvres en oxygène et pendant des temps variables, a pu constater la formation de $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$. Cette méthode ne lui permettait cependant pas d'explorer méthodiquement le diagramme Fe-Ba-O.

L'oxyde triple $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ se prépare facilement par réaction en phase solide (mélange $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Ses propriétés (ferromagnétisme et structure hexagonale compacte : $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 32,84 \text{ \AA}$) se rapprochent de celles de l'hexaferrite de baryum (59).

BRAUN (59) signale également $2\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$ de structure analogue.

Avant d'entreprendre l'étude des phases à l'intérieur du diagramme Fe-Ba-O par la réduction des mélanges Fe_2O_3 -BaO, nous avons déterminé la structure et les conditions de formation des différents oxydes doubles de fer (III) et de baryum.

B - LES FERRITES DE BARYUM

Nous avons préparé et identifié par diffraction des rayons X, quatre oxydes doubles de fer (III) et de baryum.

1° Le diferrite heptabarytique : $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$

Signalé pour la première fois par BATTI (57), il a une fusion incongruente vers 1320°C . Nous le préparons par réaction directe d'un mélange $7\text{BaCO}_3 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ sous atmosphère H_2 - H_2O à 1000°C . Sa couleur est alors jaune-orangé. Préparé sous air, il est noir, mais contient du fer tétravalent.

Son cliché de diffraction des rayons X nous a permis de lui attribuer une structure quadratique, ayant pour paramètres (Annexe B) :

$$a = 5,93 \text{ \AA}, c = 9,65 \text{ \AA}$$

Le diferrite heptabarytique est susceptible de dissoudre l'orthoferrite $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. La limite de la solubilité correspond approximativement à la formule $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ (64).

.../...

2° L'orthoferrite de baryum : $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Il a une fusion congruente vers 1370° - 1380°C . et, comme le diferrite heptabarytique, il s'oxyde aisément à l'air. C'est pour cette raison que nous le préparons également par réaction directe $2 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ sous atmosphère H_2 - H_2O à 800° - 900° , contenant plus de 50 % H_2O .

D'après GOTO et TAKADA (62), en accord avec OKAZAKI (66), il cristalliserait dans le système cubique simple, avec un paramètre de $8,05 \text{ \AA}$. C'est la structure proposée par ERCHAK, FRANKUCHEN et WARD (60), puis confirmée par GELLER (61) pour le ferrate $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$.

Nous avons vérifié que c'est la structure du produit obtenu en chauffant à l'air un mélange $2 \text{BaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Nos mesures nous ont conduit à admettre, pour le composé $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dans lequel nous avons vérifié l'absence de fer (II) et de fer (IV) une structure pseudo-cubique, c'est-à-dire une structure quadratique dans laquelle le rapport c/a est très voisin de 1 :

$$a = 8,25 \text{ \AA}, \quad c = 8,07 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,98$$

Nous pouvons raisonnablement penser que les ferrites étudiés par GOTO et OKAZAKI, préparés par réaction à l'air devaient contenir du fer (IV) et avoir pour formule approximative $\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$.

GRADNER et DANIELSON (63) proposent une maille quadratique ($c/a = 1,01$) pour un cristal de structure type pérowskite et de formule BaFeO_{3-x} dont ils ne précisent malheureusement pas la teneur en fer (IV).

Il semble que l'orthoferrite de baryum $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ possède une structure de type pérowskite à défaut d'oxygène. Il est en effet possible, par oxydation progressive du ferrate (III) $\text{BaFeO}_{2,5}$ d'obtenir, sans bouleversement de structure, des ferrates de plus en plus riches en oxygène. Les spectres infra-rouges viennent confirmer la structure type pérowskite de l'orthoferrite de baryum en ce sens qu'ils montrent, dans le domaine 600 - 650 cm^{-1} , l'absence d'absorption caractéristique des vibrations des tétraèdres FeO_4 . Dans $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, tout le fer occupe les sites octaédriques et l'on observe une absorption intense dans le domaine 400 - 500 cm^{-1} .

La structure de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ est donc fondamentalement différente de

.../...

celle des composés homologues $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, orthorhombiques et dans lesquels le fer occupe à la fois les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

Nous pouvons résumer dans le tableau V les propriétés des composés BaFeO_{3-x} :

TABLEAU V			
$\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{24-x'}$ x'	BaFeO_{3-x} $x' \quad 3$	$\text{Ba}_8\text{Fe}_8\text{O}_{21}$ $x' = 3$	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ $x' = 4$
a	7,96	8,05	8,25
c	8,02	8,05	8,07
c/a	1,01	1,00	0,98
p_{O_2} (atm.)	> 1 (63)	0,21	10^{-7}

3° Le métaferrite de baryum : BaFe_2O_4 .

Il est stable à l'air et n'a pas tendance à s'oxyder, ni à se décomposer avec formation de produits contenant du fer (IV) ou du fer (II). Il subit une fusion congruente vers 1420°C .

Les données sur sa structure varient beaucoup, comme le montre le tableau VI :

TABLEAU VI					
Références	Système	a	b	c	Remarques
FORESTIER (50)	Hexagonal				id. SrFe_2O_4
OKAZAKI (66a)	Quadratique	5,95		9,38	
OKAZAKI (66c)	Hexagonal	5,51		8,44	
ZIOLOWSKI (70)	Orthorhombique	8,878	23,00	5,168	t < 920°C.
GOTO (62)	Quadratique	6,02		9,45	

.../...

Nos mesures nous conduisent à penser que le métaferrite de baryum BaFe_2O_4 , dans lequel nous avons vérifié l'absence de fer (II), cristallise dans le système quadratique, avec pour paramètres :

$$a = 9,36 \text{ \AA}, \quad c = 9,50 \text{ \AA}$$

Comme dans le cas de l'orthoferrite, le système cristallin est presque cubique ($c/a = 1,015$) et très différent de celui du ferrite monocalcique. Les spectres infra-rouges nous montrent que, dans BaFe_2O_4 , le fer occupe à la fois les sites octaédriques et les sites tétraédriques, tandis que dans CaFe_2O_4 , tout le fer occupe les sites octaédriques.

Nous verrons que le métaferrite de baryum, soumis à une atmosphère oxydo-réductrice est susceptible de perdre de l'oxygène. Sa structure reste quadratique, mais ses paramètres varient alors légèrement. Un composé répondant à la formule $\text{BaFe}_2\text{O}_{3,80}$ a pour paramètres :

$$a = 8,21 \text{ \AA}, \quad c = 9,46 \text{ \AA}$$

4° L'hexaferrite de baryum : $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Il est bien connu et ses propriétés magnétiques le font employer dans la fabrication d'aimants permanents (ferroxdure). C'est un produit rouge-noir qui, dès 1000°C . a tendance à se décomposer à l'air avec formation de produits ferreux. Il subit une fusion incongruente vers 1450°C . et se décompose en métaferrite de baryum et magnétite qui réagit à son tour sur l'hexaferrite non décomposé pour former l'oxyde triple $\text{BaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$. (58) (71)

L'hexaferrite de baryum cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres sont :

$$a = 5,89 \text{ \AA}, \quad c = 23,2 \text{ \AA}$$

Sa structure est celle des composés analogues : $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$. Il n'existe pas d'oxyde double $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, mais il existe un composé $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, de structure identique, dans lequel 3 atomes d'Aluminium peuvent être remplacés par du fer.

5° Recherche d'autres oxydes doubles

Certains auteurs (60) (66b) (71) présumant l'existence, aux températures inférieures à 1150°C ., d'un composé métastable qui aurait pour

.../...

formule $\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. BATTI (57), GOTO et TAKADA (62) ne l'ont pas trouvé.

Nous avons essayé de le préparer en chauffant pendant 12 heures, sous air, un mélange $\text{BaCO}_3 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Le produit obtenu marron clair, ne contenait que du fer (III). L'analyse radiocristallographique montrait la présence très nette, des raies de BaFe_2O_4 et de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, quelle que soit la température, comprise entre 800°C . et 1100°C .

De la même manière, nous n'avons pas observé la formation de composés plus riches en baryum que $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$.

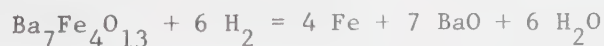
En Résumé, nos études aux rayons X nous ont permis de confirmer l'existence de quatre ferrites de baryum :

- le diferrite heptabarytique $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, quadratique
- l'orthoferrite de baryum $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, quadratique
- le métaferrite de baryum BaFe_2O_4 , quadratique
- l'hexaferrite de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, hexagonal.

C - REDUCTION DES FERRITES DE BARYUM

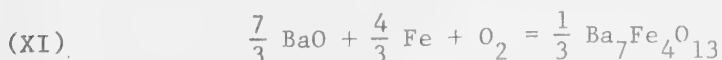
1° Réduction de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$

Dans l'hydrogène pur, désoxygéné sur un four à cuivre porté à 500°C ., puis desséché par passage sur une colonne de perchlorate de magnésium, le diferrite heptabarytique se réduit directement en fer métallique et oxyde de baryum :



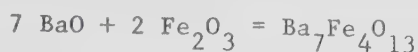
La réaction est lente et très difficile ; au bout d'une semaine, la quantité de fer métal apparu est toujours très faible. Dans l'hydrogène légèrement humide (contenant moins de 1 % de vapeur d'eau), la réaction ne se fait plus.

Chaleur de formation de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$: Les observations qualitatives précédentes ne nous permettent pas d'établir l'enthalpie libre de la réaction (XI)



.../...

Nous pouvons l'évaluer à partir des mesures calorimétriques de MASSAZZA (65). La chaleur de formation du diferrite heptabarytique serait de 99,7 kcal/mole. Si d'autre part, nous estimons à 5 cal/d°K. par mole de Fe_2O_3 engagé l'entropie de formation d'un ferrite à partir de ses oxydes, nous pouvons écrire, pour la réaction de formation de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$:



$$\Delta G_f = - 99\,700 - 10\, T$$

D'où l'enthalpie libre de la réaction (XI) :

$$\Delta G_{11} = - 162\,300 + 37,3\, T$$

A 1000°C., l'expression de ΔG_{11} nous donne :

$$\log p_{\text{O}_2} = - 19,65$$

$$\text{D'où nous tirons : } \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 2,75 \cdot 10^{-3}$$

Cette valeur extrêmement faible rend bien compte de la grande difficulté avec laquelle se réduit le diferrite heptabarytique dans l'hydrogène pur.

2° Réduction de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

Nous avons vu que l'orthoferrite de baryum était susceptible de s'oxyder à l'air. Il est également capable, sous certaines conditions (température de 1000°C., atmosphère H_2 - H_2O) de perdre de l'oxygène. Il y a apparition de fer divalent dans le réseau, mais le rapport O/Fe n'est, en l'absence de fer métal, jamais inférieur à 1,45, ce qui correspond à une composition $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{4,9}$. Aux températures inférieures à 900°C., quelle que soit l'atmosphère, on n'observe pas l'apparition de fer divalent; aux températures supérieures à 1000°C., il y a apparition d'une phase liquide.

Sous des atmosphères très réductrices, l'orthoferrite de baryum se réduit en fer métal et diferrite heptabarytique :



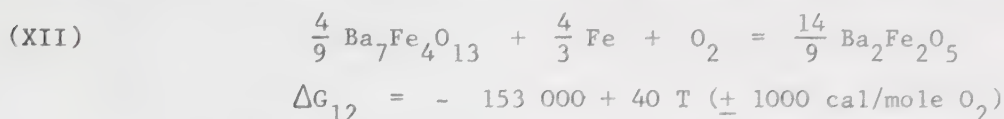
La réduction se fait beaucoup plus difficilement que celle du composé analogue $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et, comme dans le cas précédent, n'est jamais complète. A 900°C., l'apparition de fer métallique ne se produit que sous des atmosphères contenant plus de 97 % H_2 .

.../...

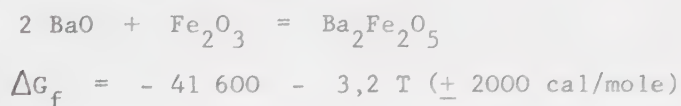
Le tableau VII donne les isothermes de réduction de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ aux températures de 900°C. et de 1000°C.

TABLEAU VII					
900°C.			1000°C.		
H_2 %	O/Fe	Observations	H_2 %	O/Fe	Observations
98	1,45	Fe, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	97	1,355	Fe, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
97	1,50	(Fe), $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	95	1,45	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
97	1,50	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	..		
			32	1,45	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
			25	1,46	"
			10	1,48	"

Chaleur de formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Les données du tableau VII nous permettent d'évaluer l'enthalpie libre de la réaction (XII) à 900°C. et 1000°C:



D'où nous calculons l'enthalpie libre de formation de l'orthoferrite de baryum à partir de ses oxydes :



La chaleur de formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à partir de ses oxydes est de 41,6 kcal/mole. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée calorimétriquement par MASSAZZA (65) (40,4 kcal/mole).

3° Réduction de BaFe_2O_4

Le métaferrite de baryum se réduit facilement avec formation de fer métallique et d'orthoferrite de baryum :



FIG.18 - REDUCTION A 900°C. ET 1000°C.
DES FERRITES DE BARYUM

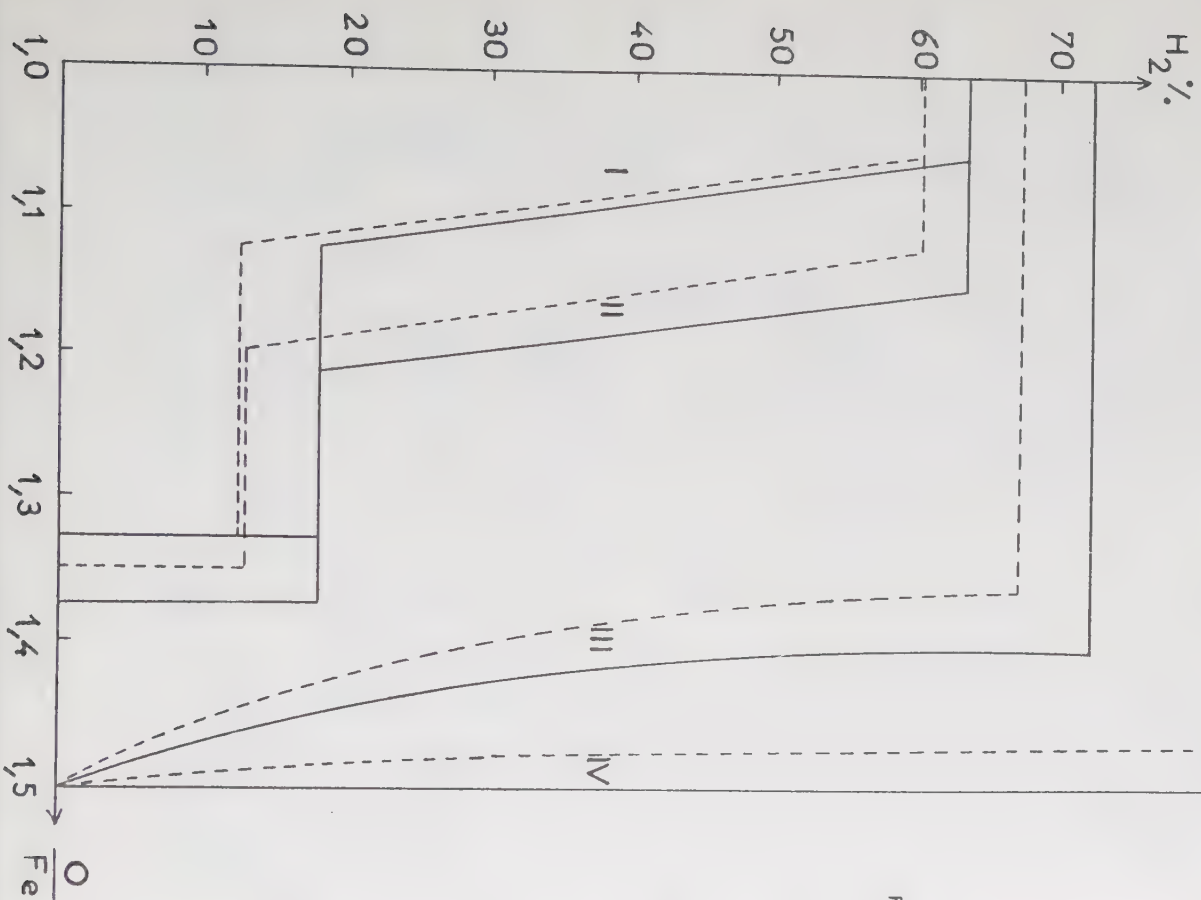
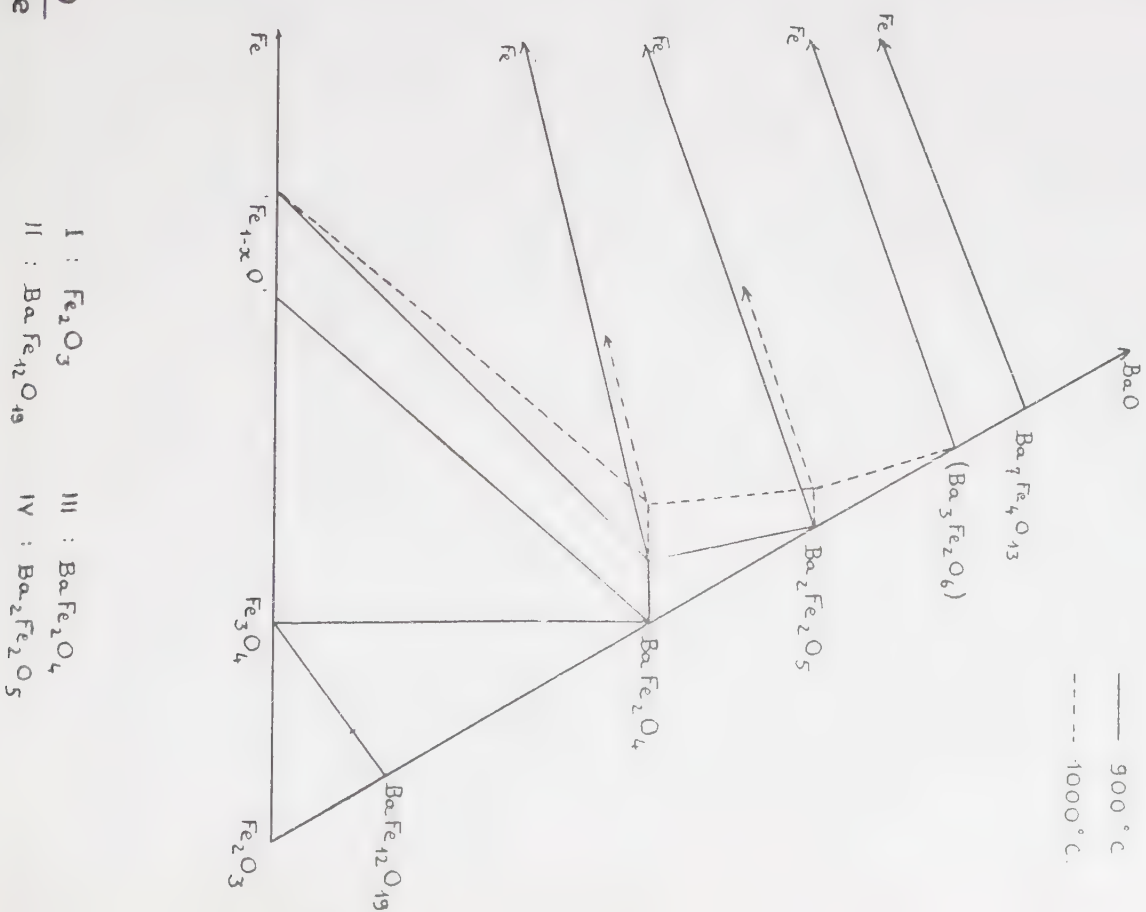


FIG.19 - LE DIAGRAMME Fe-Ba-O



Les conditions d'équilibre de la réaction sont données par le tableau VIII :

TABLEAU VIII			
t °C.	800°C.	900°C.	1000°C.
H ₂ %	75	72,5	67,5
log p _{O₂}	$\overline{20,600}$	$\overline{18,892}$	$\overline{16,830}$
- RT Log p _{O₂}	+ 95,0	+ 91,8	+ 88,5

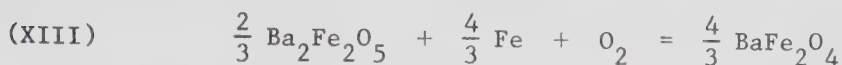
Le métaferrite de baryum n'est pas susceptible de s'oxyder, mais il peut perdre de l'oxygène et les lacunes ainsi créées dans le réseau sont compensées par l'apparition de fer divalent. Suivant les conditions auxquelles il est soumis (température, atmosphère H₂-H₂O), sa composition peut varier de BaFe₂O_{3,70} à BaFe₂O₄. Le tableau IX donne les isothermes de réduction du métaferrite de baryum aux températures de 800°C. à 1000°C.

TABLEAU IX							
800°C.		900°C.			1000°C.		
H ₂ %	O/Fe	H ₂ %	O/Fe	Observations	H ₂ %	O/Fe	Observations
75	1,35	94	0,73	Fe, Ba ₂ Fe ₂ O ₅	70	0,75	Fe, Ba ₂ Fe ₂ O ₅
72,5	1,42	75	0,75	" " " "	68	1,32	(Fe), BaFe ₂ O ₄
65	1,46	72,5	1,20	(Fe), BaFe ₂ O ₄	63,5	1,342	BaFe ₂ O ₄
60	1,47	70,0	1,39	BaFe ₂ O ₄	58	1,355	"
30	1,47	65	1,39	"	53	1,36	"
26,0	1,48	53,5	1,40	"	31,5	1,40	"
20,0	1,50	29,5	1,42	"	25	1,42	"
		26,0	1,43	"	10	1,45	"
		14,5	1,45	"	2,5	1,50	"
		10	1,48	"			

.../...

Chaleur de formation de BaFe_2O_4

Des résultats du tableau VIII, nous tirons l'enthalpie libre de la réaction (XIII) :



$$\Delta G_{13} = - 131\,600 + 34,0 \, T \, (\pm 200 \text{ cal/mole } \text{O}_2)$$

D'où l'enthalpie libre de formation du métaferrite de baryum à partir de ses oxydes :



$$\Delta G_f = - 22\,000 - 5 \, T$$

La chaleur de formation de BaFe_2O_4 à partir de ses oxydes est de 22 kcal/mole. C'est également la valeur déterminée calorimétriquement par MASSAZZA (65).

Remarque : Nous pouvons écrire la formule du métaferrite de baryum non

stoechiométrique $\text{BaFe}_2\text{O}_{4-x}$ sous la forme :



L'équilibre de $\text{BaFe}_2\text{O}_{4-x}$ sous une atmosphère $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ peut s'écrire :



$$K_{14} = \frac{[\text{O}^{--}]^2 [\text{Fe}^{+++}]^4}{[\square]^2 [\text{Fe}^{++}]^4} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}}$$

$2 [\square] = [\text{Fe}^{++}]$. Si, de plus, nous supposons, ce qui est une approximation assez grossière, que $[\text{O}^{--}]$ et $[\text{Fe}^{+++}]$ sont constants, l'expression de K_{14} nous donne :

$$p_{\text{O}_2} = k \cdot [\text{Fe}^{++}]^{-6}$$

L'expérience montre que la teneur en Fe^{++} de $\text{BaFe}_2\text{O}_{4-x}$ est proportionnelle à la 4^e puissance de la pression d'oxygène.

4° Réduction de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

L'hexaferrite de baryum se réduit comme un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaFe}_2\text{O}_4$,

.../...

ainsi que le montre le tableau X :

TABLEAU X					
900°C.			1000°C.		
H ₂ %	O/Fe	Observations	H ₂ %	O/Fe	Observations
73,0	(0,10)	Fe + Ba ₂ Fe ₂ O ₅	70,0	(0,10)	Fe + Ba ₂ Fe ₂ O ₅
69	(0,25)	Fe + BaFe ₂ O ₄	62	(0,25)	Fe + BaFe ₂ O ₄
63	(1,150)	FeO + BaFe ₂ O ₄	54,2	1,14	FeO + BaFe ₂ O ₄
53,5	1,165	" " "	41,7	1,16	" " "
29,6	1,200	" " "	25,0	1,175	" " "
26,4	1,21	" " "	15,0	1,21	" " "
20,5	1,215	" " "	7,5	1,35	Fe ₃ O ₄ + BaFe ₂ O ₄
17,6	1,22	" " "	4,2	1,36	" " " "
16,4	1,34	Fe ₃ O ₄ + BaFe ₂ O ₄			
5,6	1,36	" " " "			
2,0	1,37	" " " "			

Les isothermes de réduction sont très simples. Nous n'avons pas observé la formation d'oxydes triples de fer (II), de fer (III) et de baryum, exception faite du composé BaO.2FeO.8Fe₂O₃ que l'on ne peut obtenir qu'en effectuant directement, sous atmosphère inerte, la réaction $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Il n'est en effet pas possible, à l'aide de mélanges H₂-H₂O, d'obtenir les pressions d'oxygène suffisamment fortes qui permettraient d'explorer l'intérieur du domaine BaFe₂O₄-Fe₃O₄-Fe₂O₃.

D - CONCLUSION

1° Le diagramme Fe-Ba-O

Les étapes de la réduction d'un mélange Fe₂O₃-BaFe₂O₄ sont les suivantes :

1° Réduction du sesquioxyde de fer en magnétite.

.../...

- 2° Réduction de la magnétite en protoxyde de fer
- 3° Réduction du protoxyde de fer en fer métallique
- 4° Réduction de BaFe_2O_4 en $\text{Fe} + \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
- 5° Réduction de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ en $\text{Fe} + \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$
- 6° Réduction (très difficile) de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ en $\text{Fe} + \text{BaO}$

Le diagramme Fe-Ba-O comprend cinq domaines triphasés :

- 1° $\text{Fe} - \text{BaO} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$
- 2° $\text{Fe} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
- 3° $\text{Fe} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaFe}_{2(4-x)}\text{O}_{10+x}$. (x' maximum)
- 4° $\text{Fe} - \text{BaFe}_{2(4-x')}\text{O}_{10+x'} - \text{Fe}_{1-x}\text{O}$. (x' maximum, x minimum)
- 5° $\text{Fe}_{1-x}\text{O} - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. (x maximum)

Nous avons représenté, sur la figure 19, le diagramme ternaire Fe-Ba-O en tenant compte de la solubilité partielle de l'orthoferrite $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dans le diferrite heptabarytique. Le composé marqué $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ représente la limite de la solubilité de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dans $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$. Le domaine $\text{Fe} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ est biphasé.

2° Les réactions FeO-BaO

Les paramètres cristallins du protoxyde de fer et de l'oxyde de baryum (respectivement 4,31 Å et 5,52 Å) sont trop différents pour que l'on puisse observer une solubilité réciproque, aussi faible soit-elle.

Le protoxyde de fer se dismute en présence d'oxyde de baryum suivant la réaction (XV) :



L'enthalpie libre de la réaction (XV) est donnée par :

$$\Delta G_{15} = - \frac{3}{2} RT \log \frac{p_A}{p_B}$$

p_A et p_B étant respectivement les pressions d'oxygène à l'équilibre du protoxyde de fer et du métaferrite de baryum. La réaction se fait dans le sens indiqué lorsque $p_A > p_B$. Nous avons vu qu'il en était toujours ainsi et nous confirmons aisément ce résultat en effectuant la dismutation du protoxyde de fer en ampoule scellée sous vide.

.../...

Comme dans le cas de l'oxyde de strontium, ce n'est pas le plus riche en oxyde basique qui se forme d'abord. Seule l'addition d'un excès de BaO amène la formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, puis celle de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$.

Le diagramme de phase du système Fe-Ba-O (figure 19) montre que le protoxyde de fer peut également être dismuté par les ferrites $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$.

3° Stabilité des ferrites de baryum

Comme dans le cas du calcium et du strontium, les ferrites de baryum sont d'autant plus difficiles à réduire (leur pression d'oxygène est d'autant plus faible) qu'ils sont plus riches en oxyde basique.

Inversement, la facilité avec laquelle les ferrites s'oxydent et donnent naissance à des produits contenant du fer tétravalent croît avec leur teneur en oxyde de baryum.

TROISIEME PARTIE

LES REACTIONS "MAGNESIOWUSTITE" - OXYDES

ALCALINO - TERREUX

I N T R O D U C T I O N

1° Oxydo-réduction des solutions solides FeO-MgO

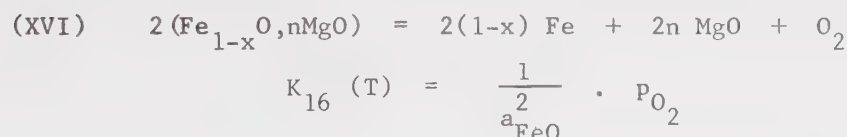
On réduit sous atmosphère H_2-H_2O divers mélanges Fe_2O_3 -MgO obtenus par calcination des oxalates coprécipités. Suivant les proportions, on se trouve alors en présence de mélanges Fe_2O_3 - $MgFe_2O_4$ ou $MgFe_2O_4$ -MgO. Diverses études antérieures (76) ont établi les points suivants :

1° Les solutions solides FeO-MgO ne sont pas stoechiométriques, le rapport O/Fe croissant avec la pression d'oxygène imposée.

2° La pression d'oxygène de l'équilibre fer métal-solution solide décroît lorsque la teneur en oxyde de magnésium augmente.

3° Les solutions solides FeO-MgO présentent un écart positif à l'idéalité (l'activité du protoxyde de fer est supérieure à sa concentration).

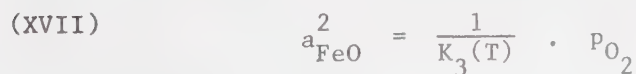
L'équation de la réduction s'écrit :



L'activité des corps solides purs (fer et magnésie) est égale à 1. Comme état de référence, nous prenons l'équilibre de réduction du protoxyde de fer pur à la même température :



D'où l'on tire l'activité du protoxyde dans la solution solide :



Les activités du protoxyde à 850°C. dans diverses solutions solides ont été calculées par BERTHET (73). La comparaison de ses résultats à ceux de GUERACIMOV (76d) et à ceux de SCHMALL (76f) obtenus à des températures supérieures permet de penser que l'activité du protoxyde varie peu avec la température. Nous l'avons vérifié d'une manière précise en étudiant la réduction de deux solutions solides contenant respectivement 10,5 % et 40,4 % en mole de magnésium, à des températures comprises entre 800°C. et 1300°C.

.../...

Le tableau XI donne la relation entre concentration et activité du protoxyde dans la solution solide.

TABLEAU XI											
$N_{FeO} \cdot 10^2$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$a_{FeO} \cdot 10^2$	0	25	40	51	60	66	72	78	84	92	100

La connaissance de la relation entre N_{FeO} et a_{FeO} et l'utilisation de l'équation (XVII) permet de tracer, pour toute solution solide donnée, la courbe reliant la température et le rapport H_2O/H_2 à l'équilibre, ou, ce qui revient au même, la température et la pression d'oxygène.

Pour $a_{FeO} = 1$ (protoxyde de fer pur), la courbe ΔG vs T est sensiblement une droite.

Soit $\Delta G_o = -RT \log (p_{O_2})_o = \Delta H_o - T \Delta S_o$ l'équation de cette droite, l'indice o s'appliquant au protoxyde de fer pur. Lorsque le protoxyde de fer est en solution solide dans la magnésie ($a_{FeO} \neq 1$), l'expression de ΔG sera :

$$\Delta G = -RT \log p_{O_2} = -RT [\log (p_{O_2})_o + 2 \log a_{FeO}]$$

$$\Delta G = \Delta H_o - T [\Delta S_o + 2R \log a_{FeO}]$$

La courbe ΔG vs T sera une droite ayant même ordonnée à l'origine que la courbe ΔG_o vs T (figure 22).

2° Le diagramme Fe-Mg-O

Le seul ferrite de magnésium est le métaferrite de structure spinelle. Son paramètre ($8,36 \text{ \AA}$) est le même que celui de la magnétite avec laquelle il forme une solution solide en toutes proportions. D'après PALADINO (77c) la formule réelle du ferrite de magnésium serait $(MgO)_{0,092} \cdot MgFe_2O_4$, mais ce résultat n'est pas confirmé par REYNEN (77e).

Le diagramme Fe-Mg-O comprend donc deux domaines monophasés : les

.../...

deux solutions solides FeO-MgO et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ et trois domaines biphasés :

- Fer métal + solution solide FeO-MgO à sa limite inférieure d'oxydation.

- Solutions solides FeO-MgO (à sa limite supérieure d'oxydation) et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$.

- Oxyde ferrique et solution solide spinelle $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$.

CHAPITRE 7 - LE SYSTEME Fe-Mg-Ca-O

 A - SOLUBILITE DE CaO DANS LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe,Mg)O

 1° Introduction

Nous savons que l'oxyde de magnésium présente une solubilité totale dans le protoxyde de fer. Les ions Fe^{++} et Mg^{++} ont des rayons voisins et les deux composés FeO et MgO cristallisent dans le système cubique à faces centrées, type NaCl, les paramètres respectifs étant de 4,31 Å et 4,20 Å. La chaux, également cubique à faces centrées à un paramètre de 4,80 Å, et sa solubilité dans le protoxyde de fer n'est que partielle. Nous avons en effet vu qu'elle était au maximum de 15 % à 1130°C., température de début d'apparition d'une phase liquide. La solubilité de la chaux dans la magnésie est négligeable aux températures inférieures à 1600°C.

Nous nous proposons d'étudier la solubilité de la chaux dans les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MgO}$ en suivant les variations du paramètre cristallin de la solution solide en fonction de sa teneur en chaux.

Mais ce paramètre n'est pas seulement fonction de la composition de la solution solide. BERTHET (73) a montré qu'il dépend d'une manière appréciable de x , c'est-à-dire de l'écart à la stoechiométrie du protoxyde. Pour avoir des résultats cohérents, nous effectuons nos mesures sur des solutions solides dans lesquelles le protoxyde de fer se trouve à sa limite inférieure d'oxydation, c'est-à-dire en équilibre avec le fer métal. x est alors minimum.

 2° Résultats expérimentaux

Nous sommes partis de cinq solutions solides (Fe,Mg)O à chacune desquelles nous ajoutons des quantités croissantes de chaux sous forme de CaCO_3 . Les échantillons ainsi réalisés, finement broyés et soigneusement mélangés étaient placés sous des atmosphères oxydo-réductrices calculées de telle façon que la solution solide obtenue soit à sa limite inférieure d'oxydation.

.../...

Nous suivions les variations du paramètre de chaque solution solide en fonction de sa teneur en chaux. Lorsque la saturation était atteinte, le paramètre cessait de croître et une deuxième phase apparaissait sur les clichés de rayons X, phase constituée, ainsi que nous le verrons ultérieurement, soit de chaux, soit de ferrite dicalcique.

La figure 20 montre les variations du paramètre de chaque solution solide en fonction de la température et de sa composition.

Nous avons également opéré quelques déterminations de solubilité à 800°C. en ampoule scellée sous vide. Les mélanges $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MgO-CaO}$ étaient introduits dans une enveloppe d'argent, ce qui leur évitait tout risque de réaction avec la silice de l'ampoule. Dans l'ampoule était également placé du fer métallique sous forme de fil de clavecin qui, jouant le rôle de piège à oxygène avait pour effet d'éviter une oxydation parasite de l'échantillon.

Le tableau XII, dont les résultats sont également portés figure 21, donne, à diverses températures, la solubilité de la chaux en fonction de la composition de la solution solide. Dans les colonnes A, cette solubilité est exprimée par rapport au fer: $100 \text{ Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe})$, tandis que dans les colonnes B, elle est exprimée par rapport à la somme fer + magnésium, en $100 \text{ Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe})$.

TABLEAU XII										
	I		II		III		IV		V	
100 Mg Mg + Fe	10,5		22,7		40,4		54,4		83,9	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
800°C.	5,5	5	0	0	0	0	0	0	0	0
900°C.	8	7	5	4	0	0	0	0	0	0
1000°C.	10	9	7,5	6	3,5	2	2	1	0	0
1100°C.	13,5	12	11,3	9			6	3	0	0
1200°C.	<u>5,5</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>8</u>	11,5	6	11	5,5	2	0,5
1300°C.	—	—	<u>5</u>	<u>4</u>	—	—	—	—	5	1
1500°C.	—	—	—	—	—	—	—	—		

FIG. 20 - PARAMETRES DES SOLUTIONS
SOLIDES FeO - MgO - CaO

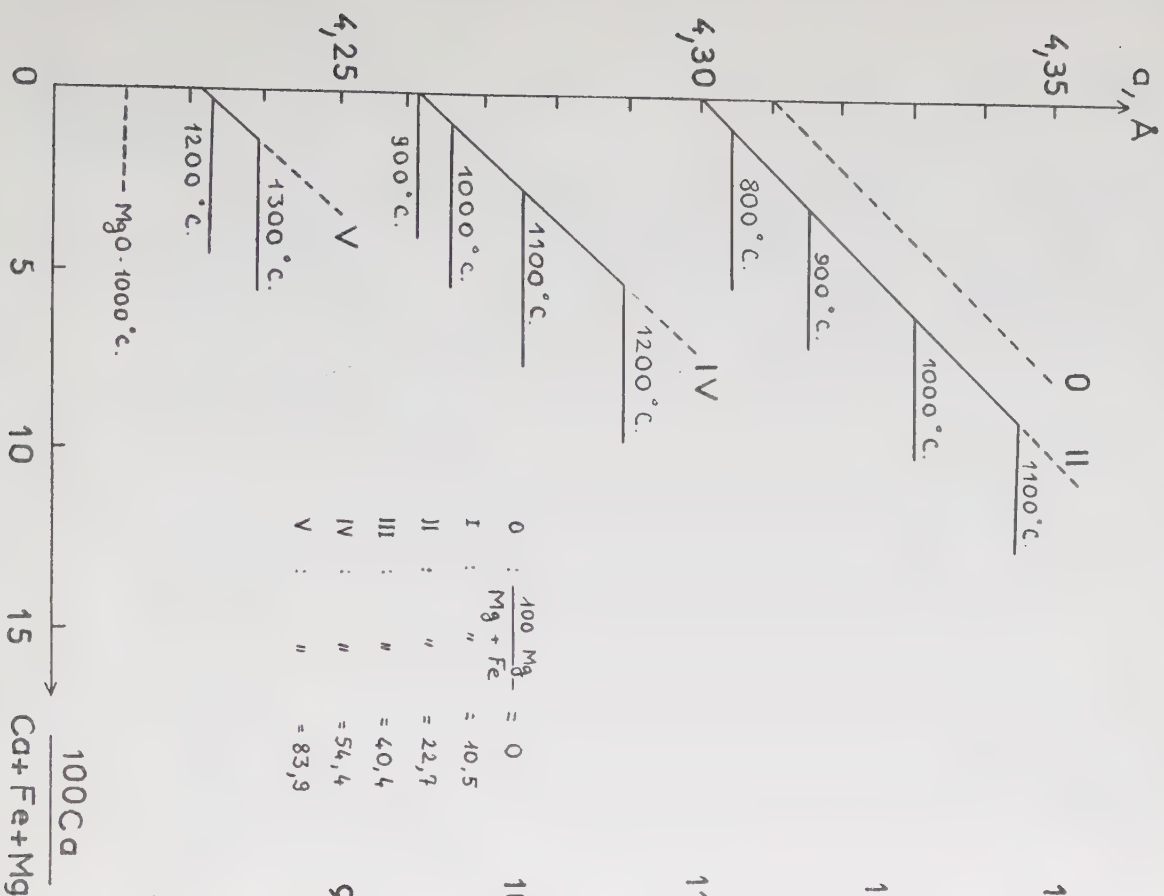
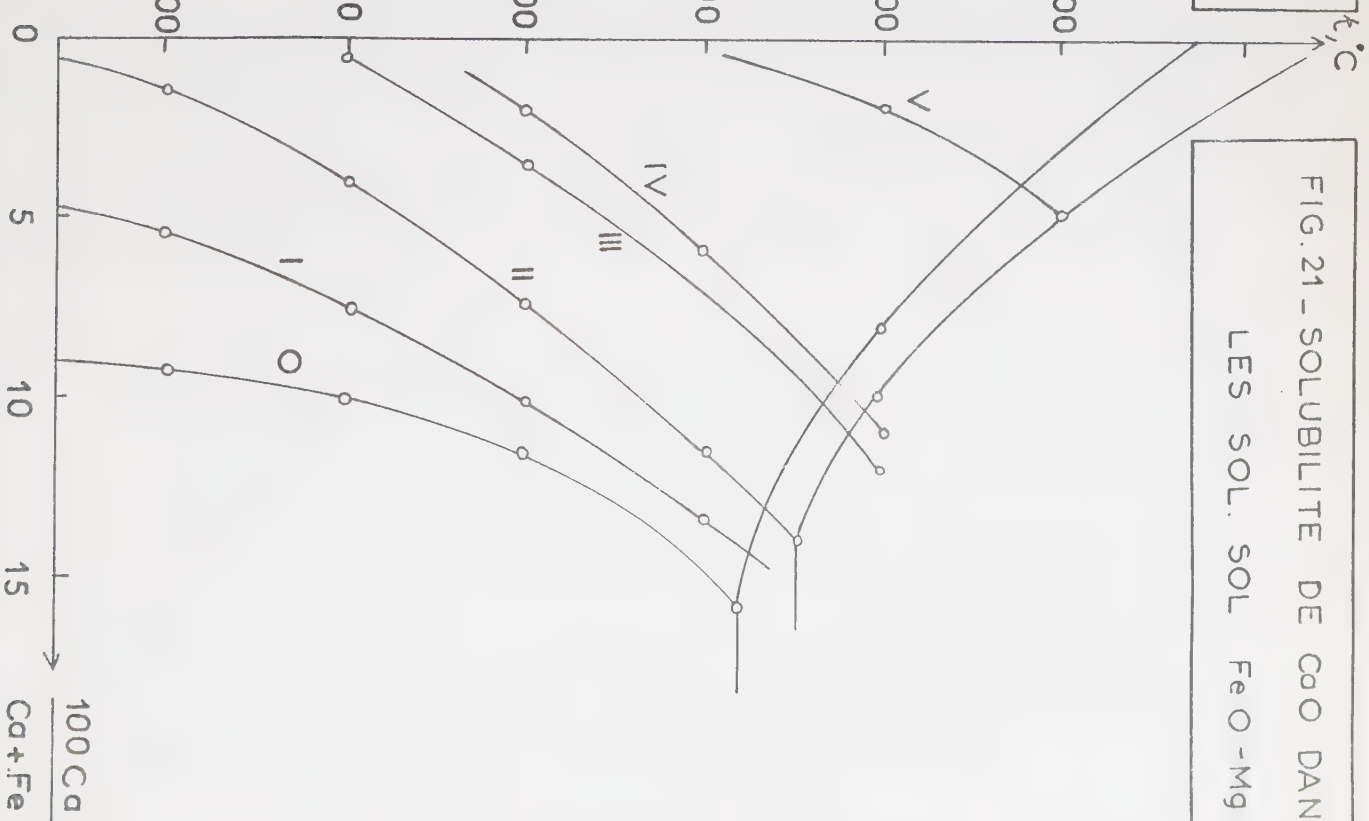


FIG. 21 - SOLUBILITE DE CaO DANS
LES SOL. SOL. FeO - MgO



3° Remarques :

a) L'erreur absolue faite sur la détermination de la solubilité de la chaux dans les solutions solides (Fe,Mg)O peut être estimée à $\pm 0,5 \%$ lorsque l'addition d'un excès de chaux n'amène pas l'apparition d'une phase liquide. Dans le cas contraire (les chiffres du tableau XII sont alors soulignés), la phase solide est plus mal cristallisée, et la précision des mesures de paramètres médiocre.

b) En présence d'une phase liquide, le paramètre de la solution solide subit de brusques variations et les expériences faites dans ces conditions ne sont pas reproductibles. Nous n'avons pas fait figurer sur le tableau XII les résultats trop aléatoires.

c) BRISI et BURDESE (74) ont entamé, sans lui donner de suite, une étude sur la solubilité de la chaux dans les solutions solides FeO-MgO. Ils estiment qu'à la température de 1100°C ., une solution solide contenant 10 % molaire de MgO peut dissoudre 6 % de chaux, soit une solubilité moitié moins élevée que celle que nous proposons.

d) Nous avons pu constater, ainsi que le montre la figure 20, que le paramètre d'une solution solide donnée était sensiblement indépendant de la température. Il semble bien qu'un produit trempé, même énergiquement ne soit pas conservé à température ambiante dans l'état sous lequel il se trouvait à haute température. La trempe est toutefois suffisamment rapide pour que la chaux dissoute n'ait pas le temps de sortir du réseau lors du refroidissement, rendant ainsi possible les mesures de solubilité.

e) La solubilité relativement faible de la chaux dans les solutions solides FeO-MgO a peu d'influence sur l'activité du protoxyde et de ce fait, la présence de CaO ne modifie guère, à la précision de nos expériences, la pression d'oxygène à l'équilibre des solutions solides FeO-MgO.

B - ACTION DE CaO SUR LES SOLUTIONS SOLIDES FeO-MgO SATUREES EN CaO

1° Résultats expérimentaux

Nous savons que tout excès de chaux ajoutée à une solution solide de protoxyde de fer saturé en chaux amène la dismutation de ce dernier en

.../...

fer métallique et ferrite dicalcique, suivant la réaction (V) :



Dans le cas du protoxyde de fer pur, nous avons vu que la dismutation a lieu, quelle que soit la température, suivant le schéma indiqué par la réaction (V). L'expérience montre qu'il n'en est pas toujours de même dans le cas des solutions solides FeO-MgO. Il est en effet toujours possible, à une température donnée, de trouver une composition $n = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ de la solution solide au dessus de laquelle l'addition d'un excès de chaux n'amène plus la dismutation suivant la réaction (V).

Nous pouvons donc tracer, expérimentalement une courbe n vs T (teneur en magnésie de la solution solide en fonction de la température) qui partage le plan en deux régions : la région des fortes teneurs en magnésie dans laquelle on n'observe pas la dismutation de la solution solide en présence de chaux et celle des faibles teneurs en magnésie dans laquelle la dismutation du protoxyde de fer de la solution solide se produit suivant la réaction (V).

1° Remarque : Aux températures inférieures à 840°C ., le phénomène est un petit peu plus compliqué en ce sens que la réaction (V) s'effectue, ainsi que nous l'avons vu, en deux étapes. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur ce problème et nous verrons quelles sont les restrictions qu'il convient de faire lorsque l'on envisage le cas des températures inférieures à 840°C .

2° Remarque : Au lieu d'effectuer la réaction (V) sous vide ou sous argon désoxygéné, il est possible de l'effectuer sous une atmosphère oxydo-réductrice déterminée de façon que la solution solide FeO-MgO soit dans son domaine de stabilité. Les résultats observés sont semblables à ceux que nous venons de décrire : l'addition d'un excès de chaux amène ou n'amène pas la formation de ferrite dicalcique suivant que l'on se trouve dans la région des faibles teneurs ou dans celle des fortes teneurs en magnésie. La seule différence vient du fait que l'on n'observe pas, dans ce cas, l'apparition de fer métallique.

.../...

2° - Etude théorique

Nous avons établi que l'enthalpie libre de la réaction (V) était donnée par l'expression :

$$\Delta G_5 = - \frac{3}{2} RT \log \frac{p_A}{p_B}$$

p_A et p_B représentant respectivement les pressions d'oxygène à l'équilibre du protoxyde de fer et du ferrite bicalcique. Cette expression est encore valable lorsque le protoxyde de fer est en solution solide. Dans ce cas là, p_A dépend de la température et de la composition de la solution solide.

La réaction (V) se produit dans le sens de la dismutation lorsque $p_A > p_B$, autrement dit lorsque la pression d'oxygène du protoxyde de fer dissous est supérieure à celle du ferrite bicalcique.

Lorsque $n = 0$ (protoxyde pur), nous avons toujours $p_A(n, T) > p_B(T)$ quelque soit T et l'on observe la dismutation.

A température constante, $p_A(n, T)$ décroît uniformément lorsque n , teneur en magnésie de la solution solide, croît. Il existe une valeur de n pour laquelle $p_A(n, T) = p_B(T)$. Pour les valeurs supérieures de n , nous avons $p_A(n, T) < p_B(T)$ et l'on n'observe plus la dismutation.

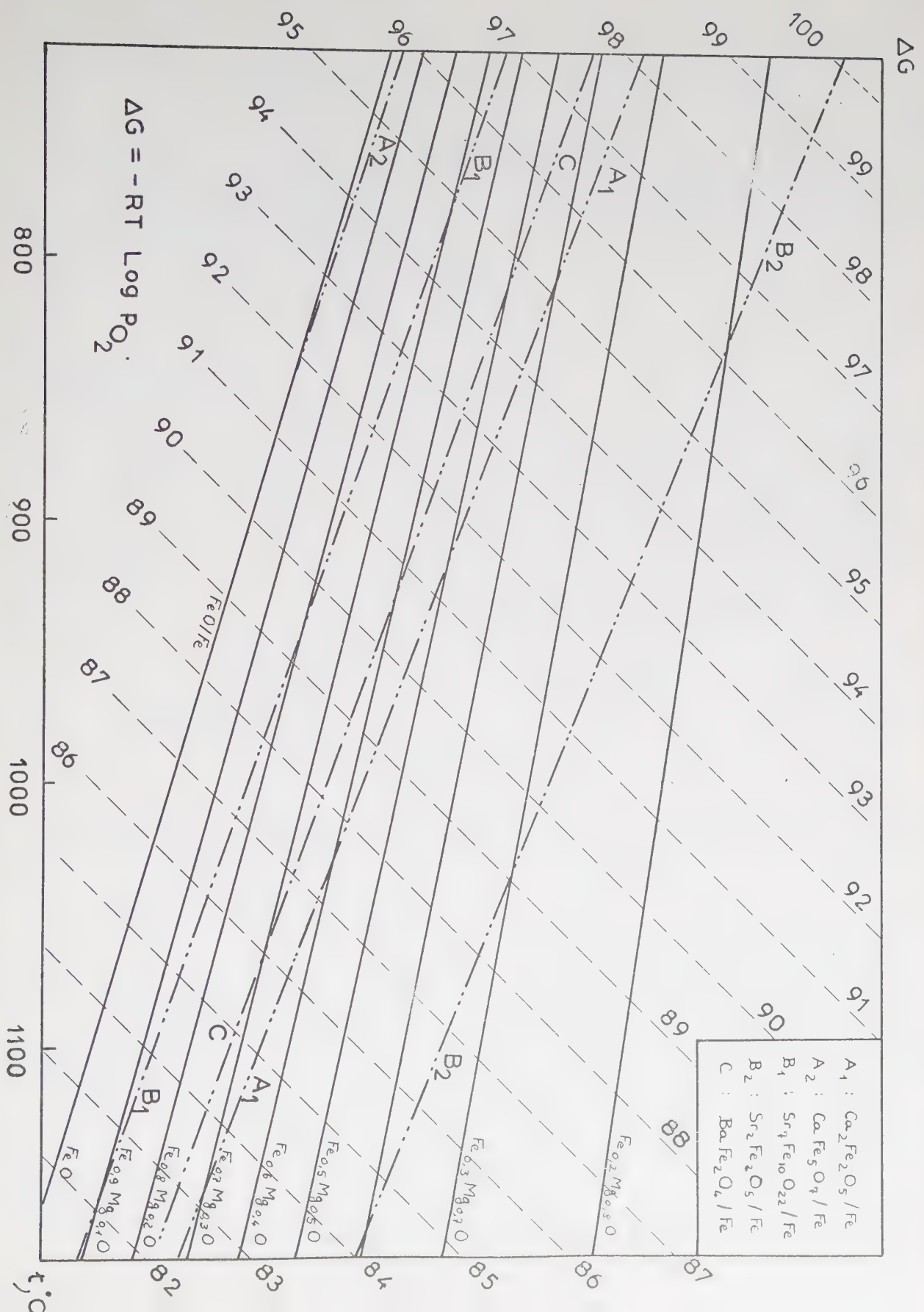
La courbe n vs T qui partage le plan en deux régions est donc défini par l'équation :

$$p_A(n, T) - p_B(T) = 0$$

Les fonctions $p_A(n, T)$ et $p_B(T)$ ont été déterminées expérimentalement par ailleurs. Il est aisé de vérifier que la courbe expérimentale coïncide avec celle que l'on calcule à partir de p_A et p_B (figure 23, tableau XIII).

TABLEAU XIII						
t °C.	800	900	1000	1100	1200	1300
$n = \frac{100 \text{ Mg}}{\text{Fe} + \text{Mg}}$	64	55,5	46	36,5	27,5	18

FIG. 22 - EQUILIBRES DANS LES SYSTEMES: Fe-Mg-O, Fe-Ca-O, Fe-Sr-O, Fe-Ba-O.



Remarque : En utilisant les activités, nous avons :

$$p_A(n,T) = p_A(O,T) \cdot a_{FeO}^2$$

$p_A(O,T)$ représentant la pression d'oxygène du protoxyde de fer pur à la température T . La valeur de a_{FeO} au dessous de laquelle il n'y a pas dismutation du protoxyde est donnée par :

$$a_{FeO}^2 = \frac{p_B(T)}{p_A(O,T)}$$

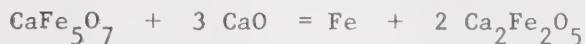
3° Cas des températures inférieures à 840°C.

Nous avons vu qu'à ces températures, dans le cas du protoxyde de fer pur, la réaction (V) s'effectuait en deux étapes :

- Dismutation du protoxyde de fer en Fe et $CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3$:



- Dismutation de $CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3$ en Fe et $Ca_2Fe_2O_5$:



Un raisonnement analogue à ceux que nous avons déjà fait montre que la réaction (VI) a lieu lorsque

$$\Delta G_6 = - 3 RT \log \frac{p_A}{p_C} < 0$$

c'est-à-dire lorsque la pression d'oxygène du protoxyde de fer en solution solide est supérieure à celle de l'oxyde triple $CaFe_5O_7$.

$$p_A(n,T) > p_C(T)$$

L'expérience montre que pour $n = 0$ (protoxyde de fer pur), cette relation est vérifiée lorsque $t < 840^\circ C$. Mais la différence $p_A(O,T) - p_C(T)$ est très faible et lorsque la magnésie entre en solution solide dans le protoxyde, $p_A(n,T)$ décroît. A la température de $800^\circ C$., l'inégalité précédente n'est plus vérifiée pour les teneurs en magnésie supérieures à 2 %.

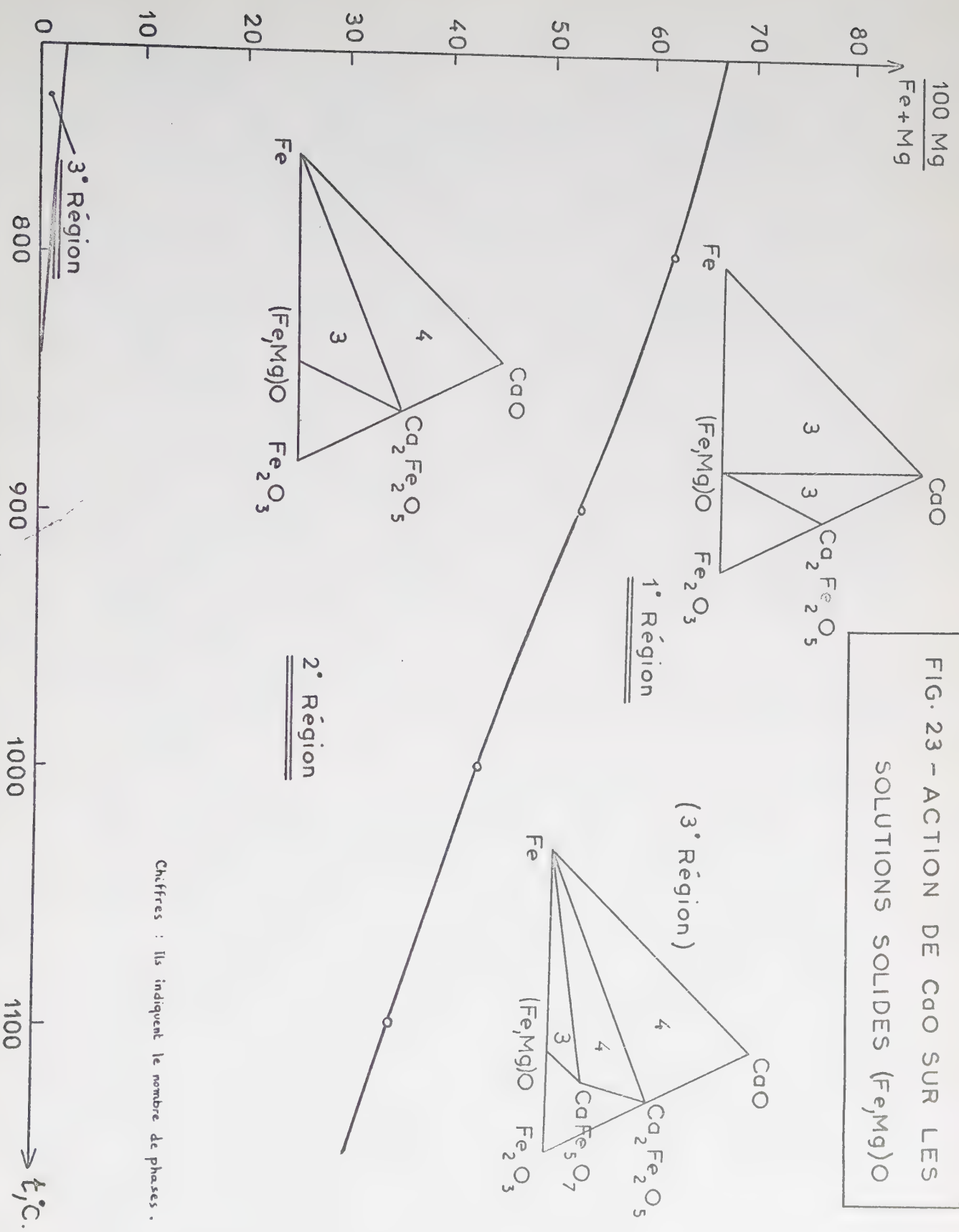
La courbe définie par l'équation :

$$p_A(n,T) - p_C(T) = 0$$

est très voisine de l'axe des températures. Elle passe par

.../...

FIG. 23 - ACTION DE CAO SUR LES
SOLUTIONS SOLIDES (Fe,Mg)O



Chiffres : Ils indiquent le nombre de phases.

les points :

t °C.	700	800	840
$n = \frac{100Mg}{Mg+Fe}$	3	2	0

4° Conclusion

L'action de la chaux sur les solutions solides FeO-MgO saturées en chaux dépend de la température et de la teneur en magnésie de la solution solide.

Le plan n vs T est partagé en trois régions (figure 23)

1° région : pour les fortes teneurs en magnésie, le protoxyde de fer ne se dismute pas en présence d'un excès de chaux.

Le schéma montre alors la présence des deux domaines triphasés : Fe - CaO - $Fe_{1-x}Mg_xO$ et $Fe_{1-x}Mg_xO$ - CaO - $Ca_2Fe_2O_5$, avec $x > n$ (on appelle $Fe_{1-n}Mg_nO$ la solution solide dont la pression d'oxygène est égale à celle du ferrite bicalcique). Ces deux domaines triphasés sont séparés par le plan biphasé CaO - $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x > n$).

2° région : Pour les faibles teneurs en magnésie, la solution solide, en présence d'un excès de chaux, se dismute en fer métal et ferrite dicalcique.

Le schéma montre alors la présence d'un domaine triphasé : Fe - $Ca_2Fe_2O_5$ - $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x < n$) et d'un domaine tétraphasé : Fe - CaO - $Ca_2Fe_2O_5$ - $Fe_{1-n}Mg_nO$. Ces deux domaines sont séparés par le plan à trois phases : Fe - $Ca_2Fe_2O_5$ - $Fe_{1-n}Mg_nO$ dont la trace sur le schéma est représentée par la ligne Fe - $Ca_2Fe_2O_5$.

3° région : Pour les très faibles teneurs en magnésie et aux températures inférieures à 840°C., la solution solide, en présence d'un excès de chaux se dismute en fer métallique et composé ternaire $CaO.3FeO.Fe_2O_3$.

Soit alors $Fe_{1-n'}Mg_{n'}O$ la solution solide dont la pression d'oxygène est celle du composé $CaFe_5O_7$. Le schéma montre la présence de deux domaines triphasés : Fe - $CaFe_5O_7$ - $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x < n'$) et Fe - $Ca_2Fe_2O_5$ - $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($n' < x < n$). On observe également un domaine tétraphasé : Fe - CaO - $Ca_2Fe_2O_5$ - $Fe_{1-n}Mg_nO$. Ces trois domaines sont séparés respectivement par les plans à

.../...

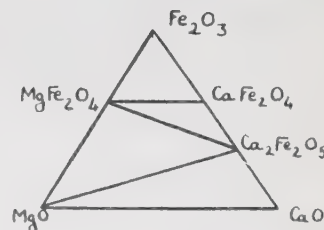
trois phases : $\text{Fe} - \text{CaFe}_5\text{O}_7 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ et $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$; les lignes $\text{Fe} - \text{CaFe}_5\text{O}_7$ et $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ représentent la trace de ces plans triphasés sur le schéma.

C - REDUCTION DES MELANGES Fe_2O_3 - MgO - CaO

1° Le diagramme Fe_2O_3 - MgO - CaO :

L'analyse aux rayons X de divers mélanges Fe_2O_3 - MgO - CaO chauffés sous air aux températures comprises entre 800°C . et 1000°C . montre la présence de ferrites de calcium et de ferrite de magnésium.

La disposition des phases à l'intérieur du système Fe_2O_3 - MgO - CaO est représenté sur la figure ci-contre. La non existence d'oxydes triples de fer (III), de calcium et de magnésium est confirmé par quelques études récentes faites sur ce diagramme (78). Nous ne notons aucune solubilité réciproque entre les différentes phases.



2° Réduction de mélanges MgO - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$:

Nous avons vu que le ferrite dicalcique seul se réduit directement en fer métallique et chaux. Lorsque l'atmosphère H_2 - H_2O sous laquelle il est soumis définit une pression d'oxygène supérieure à $p_B(T)$, sa pression de dissociation, il ne subit aucune réduction, et son rapport O/Fe reste égal à 1,5.

Au contraire, en présence de magnésie, nous observons l'apparition de produits ferreux dans des atmosphères sous lesquelles le ferrite dicalcique seul serait stable. L'analyse chimique et radiocristallographique des produits de la réduction montre la présence de solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

L'étude de la réduction de mélanges MgO - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ montre le rôle particulier joué par la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression d'oxygène est celle du ferrite bicalcique à température considérée.

$$\text{a) } \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} < n, \text{ soit } \frac{\text{MgO}}{\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5} < \frac{2n}{1-n}$$

Sous des atmosphères très oxydantes, correspondant

.../...

au domaine de stabilité des solutions solides $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$, nous observons un enrichissement progressif de la magnésie en protoxyde de fer. Lorsque nous pénétrons dans le domaine d'existence de $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, nous observons la formation de cette solution solide suivant la réaction (XVIII) :



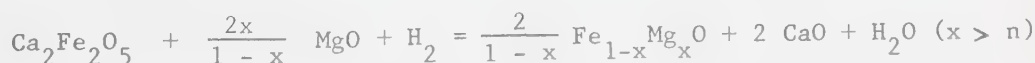
Sous des atmosphères plus réductrices, la solution solide ne s'enrichit plus en protoxyde de fer et les clichés de rayons X montrent la présence de la chaux, du ferrite dicalcique en excès et de la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, caractérisée par son paramètre cristallin, qui subit d'ailleurs de légères variations avec sa teneur en fer (III).

Nous n'avons pas tenu compte, dans l'écriture de la réaction (XVIII) du fait que tout le fer de la solution solide ne se trouvait pas entièrement à l'état de valence 2. Mais la quantité de fer (III) est suffisamment faible pour que nous puissions, en première approximation, nous servir de l'équation (XVIII) pour calculer la valeur de n en attribuant tout le fer (II) des produits de la réduction à la solution solide et tout le fer (III) à l'excès de ferrite dicalcique.

Sous les atmosphères $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ très réductrices, définissant une pression d'oxygène inférieure à celle du ferrite dicalcique, on observe l'apparition de fer métal, provenant de la réduction directe du ferrite dicalcique en fer et en chaux, et de la réduction progressive de la solution solide.

$$b) \quad \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} > n, \text{ soit } \frac{\text{MgO}}{\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5} > \frac{2n}{1-n}$$

Nous observons également un enrichissement progressif de la magnésie en protoxyde de fer, mais du fait de la présence d'un excès de magnésie, on n'atteint pas la solution solide limite $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. Les raies du ferrite dicalcique disparaissent des clichés de rayons X :



Le fer métallique apparaît sous des atmosphères $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ définissant une pression d'oxygène inférieure à celle de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.
.../...

Les isothermes de réduction de ces mélanges sont, avec une bonne approximation, superposables à ceux des mélanges Fe_2O_3 -MgO ayant la même teneur en magnésie.

3° Réduction de mélanges $\text{MgO-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Les isothermes de réduction de ces mélanges montrent l'existence de paliers nettement moins bien marqués qu'en l'absence de magnésie. Nous observons la formation de l'oxyde triple $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$, et sous certaines conditions, de $\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$. Nous notons, comme dans le cas précédent, le rôle particulier joué par la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression d'oxygène est celle du ferrite dicalcique.

Dans une première étape de la réduction, sous des atmosphères très riches en vapeur d'eau, on observe, dans tous les cas, la formation du composé ternaire $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$. Lorsque le rapport $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Fe})$ de l'échantillon à réduire est inférieur à 0,25, les clichés de rayons X montrent la présence d'une deuxième phase qui est la solution solide magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$; lorsque ce rapport est supérieur à 0,25, ils montrent la présence de deux autres phases : le ferrite dicalcique et la magnésie ($\text{Ca}/\text{Ca}+\text{Fe} = 0,25$ correspond à la composition particulière $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$). Les étapes suivantes de la réduction dépendent de la composition de l'échantillon.

Le point représentatif d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ décrit, au cours de sa réduction, dans le tétraèdre Fe-Mg-Ca-O dont l'oxygène a été rejeté à l'infini, une droite parallèle à l'arête Fe-O . Considérons le point où cette droite rencontre le plan $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-FeO-MgO}$ et joignons ce point à $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. La ligne ainsi tracée rencontre la droite FeO-MgO en un point représentatif de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Nous considérerons deux cas suivant la position de x par rapport à n .

a) $x' < n$. L'échantillon initial $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ est alors défini par $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe} - \text{Ca}) < n$. Les étapes de la réduction sont les mêmes que celles observées en l'absence de magnésie : réduction de $\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ avec formation de $\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$ qui se réduit ensuite en $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et FeO . Ce dernier rentre dans la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ qui devient $\text{Fe}_{1-x'}\text{Mg}_{x'}\text{O}$. Ensuite, $\text{Fe}_{1-x'}\text{Mg}_{x'}\text{O}$, en se réduisant progressivement en fer métal, s'enrichit en magnésie. Lorsque sa composition atteint $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, le ferrite dicalcique se réduit à son tour, directement en fer et chaux.

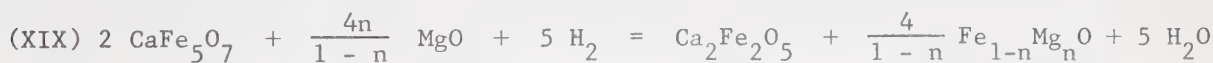
.../...

b) $x' > n$. L'échantillon initial est alors défini par $Mg/(Mg + Fe-Ca) > n$. Dès que nous quittons le domaine d'existence de la solution solide magnétique, nous observons une décroissance rapide du rapport O/Fe, la disparition des raies de $CaO.FeO.Fe_2O_3$ sur les clichés de rayons X, l'apparition de celles de la chaux tandis que la magnésie s'enrichit en protoxyde de fer. Les produits finaux de la réduction, avant l'apparition du fer métallique sont : CaO et $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x > n$) ou CaO , $Fe_{1-n}Mg_nO$ et $Ca_2Fe_2O_5$. Nous n'observons pas la formation du composé $CaO.3FeO.Fe_2O_3$.

4° Conclusion

Le ferrite dicalcique, dans son domaine de stabilité, tend, en présence de magnésie, à se réduire en protoxyde de fer et chaux jusqu'à ce que la solution solide obtenue atteigne la composition limite $Fe_{1-n}Mg_nO$ (réaction XVIII). Avec un excès de ferrite dicalcique, les produits finaux de la réduction seront $Fe_{1-n}Mg_nO$, CaO et $Ca_2Fe_2O_5$, tandis qu'avec un excès de magnésie, nous obtiendrons CaO et $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x > n$).

L'oxyde triple $CaO.FeO.Fe_2O_3$ réagit de la même manière que le ferrite dicalcique. En présence de magnésie (ou, ce qui revient au même, en présence de $Fe_{1-x}Mg_xO$ avec $x > n$) il se forme du protoxyde de fer jusqu'à ce que la solution solide obtenue atteigne la composition limite $Fe_{1-n}Mg_nO$, suivant la réaction (XIX)



Avec un excès de $CaO.FeO.Fe_2O_3$, les produits finaux de la réaction seront $CaO.FeO.Fe_2O_3$, $Ca_2Fe_2O_5$ et $Fe_{1-n}Mg_nO$; les étapes ultérieures de la réduction seront ensuite les mêmes que celles d'un mélange $CaFe_2O_4-Fe_2O_3$ avec formation du composé ternaire $CaO.3FeO.Fe_2O_3$ etc...

Au contraire, un excès de magnésie rentrera en solution solide pour donner $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x > n$) en présence de laquelle $Ca_2Fe_2O_5$ n'est pas stable. La réduction se continuera alors, et les produits finaux seront $Ca_2Fe_2O_5-CaO$ et $Fe_{1-n}Mg_nO$ ou bien CaO et $Fe_{1-x}Mg_xO$ ($x > n$).

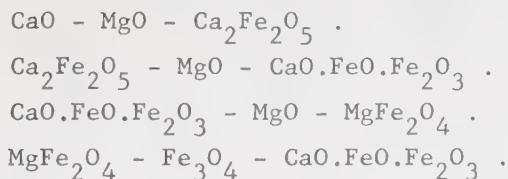
.../...

D - LE DIAGRAMME Fe-Mg-Ca-O

1° Introduction

Les résultats précédents relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et de dismutation des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en présence de CaO nous permettent d'établir le diagramme des phases à l'intérieur du système Fe-Mg-Ca-O (figures 24 et 25). Dans la présentation de ce diagramme, nous n'avons pas tenu compte, pour des raisons de commodité, des variations de composition du protoxyde de fer en solution solide, ni des diverses miscibilités du système : solubilité de la chaux dans la solution solide et réciproquement. Ainsi, la série des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{O-MgO-CaO}$ représentée théoriquement par un volume dans le tétraèdre Fe-Mg-Ca-O sera représentée schématiquement par une droite joignant les points représentatifs de FeO et MgO.

La partie du tétraèdre Fe- Fe_2O_3 -MgO-CaO que nous allons décrire est limitée, du côté oxydé, par les plans suivants :



Ce sont les plans que l'on atteint en soumettant un mélange Fe_2O_3 -MgO-CaO à une atmosphère de vapeur d'eau pure.

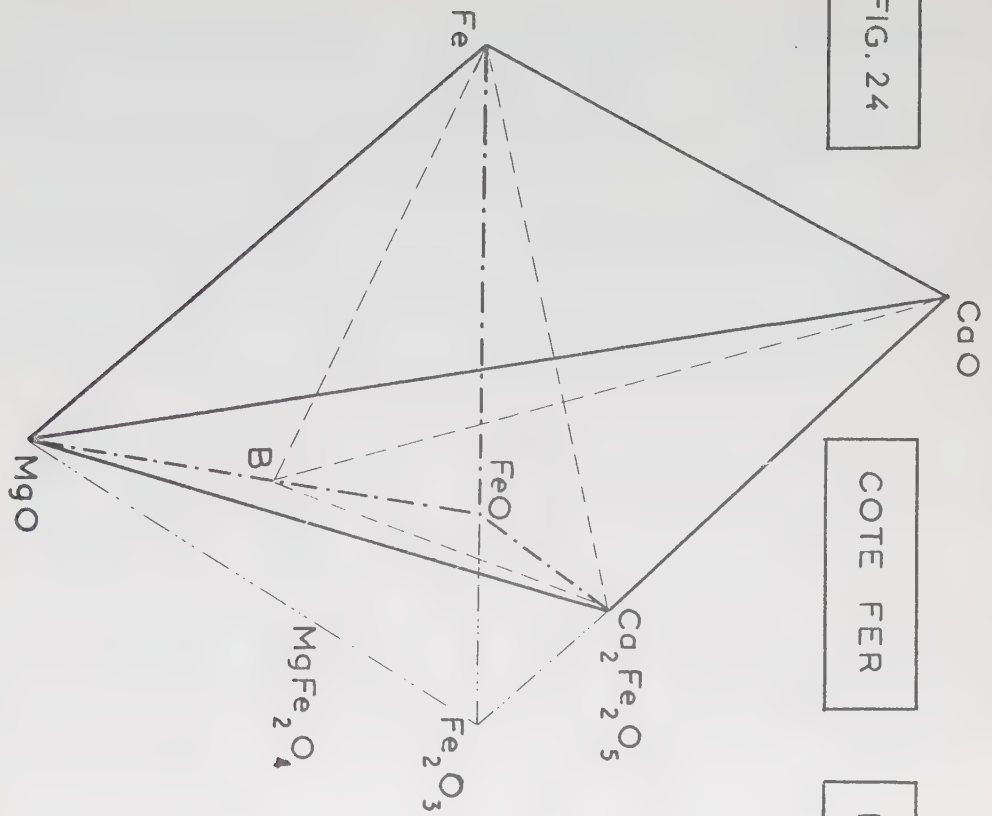
Nous diviserons le tétraèdre Fe - Fe_2O_3 - MgO - CaO en deux parties par un plan $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - MgO - FeO et nous considérerons successivement la partie oxydée (côté magnétite - figure 25) et la partie réduite (côté fer - figure 24) du tétraèdre par rapport au plan.

Nos études d'oxydo-réduction et de dismutation nous ont montré qu'un point caractéristique du système est le point B représentatif de la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression d'oxygène est la même que celle du ferrite bicalcique à la température considérée, soit $p_B(T)$.

2° Oxydation de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - (\text{Fe,Mg})\text{O}$:

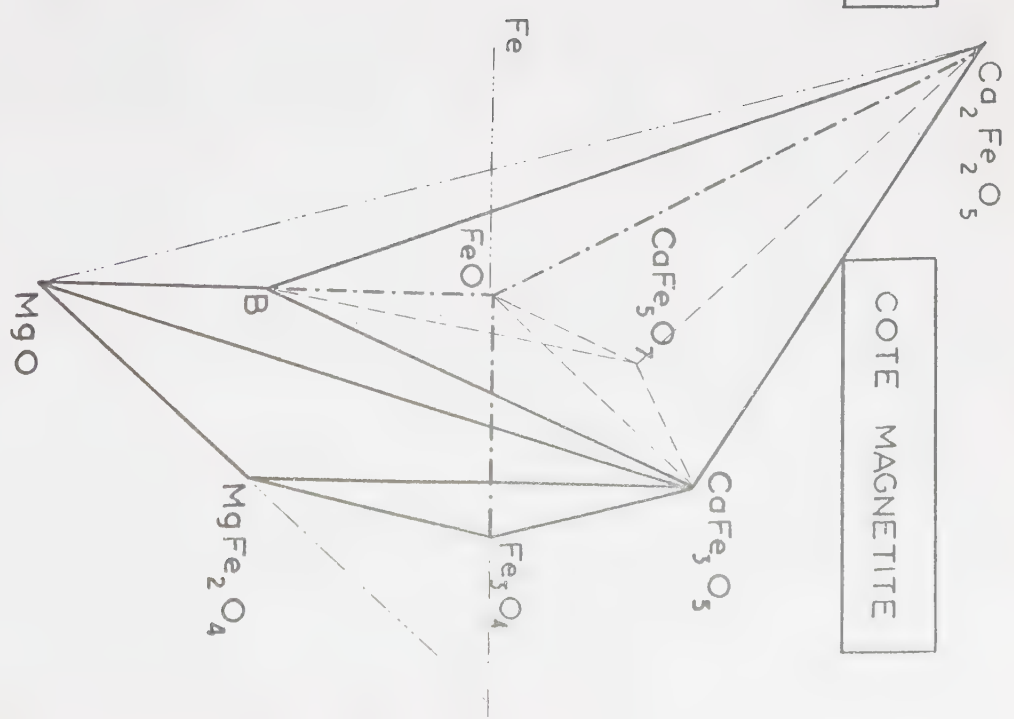
Cette partie du diagramme, représentée figure 25 est composée d'une pyramide à base trapézoïdale et de quatre tétraèdres ayant l'un des sommets au point B. .../...

FIG. 24



COTE FER

FIG. 25



COTE MAGNETITE

LE DIAGRAMME Fe-Mg-Ca-O

a) Domaines monophasés. Ce sont, bien sûr, les points représentatifs des corps purs : $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_3O_5 et CaFe_5O_7 ; les deux autres domaines monophasés sont les solutions solides $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgFe}_2\text{O}_4$ représentées chacune par un segment de droite.

b) Domaines biphasés. Une fois éliminées les deux solutions solides, toutes les autres arêtes du diagramme représentent un domaine à deux phases. On trouve, de plus, quatre plans représentant un système biphasé ; l'une des deux phases est alors une solution solide :

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - solution solide magnétique .

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (x quelconque)

$\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$)

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (x quelconque)

c) Domaines triphasés. Tous les plans du diagramme, à l'exception des quatre que nous venons de citer, représentent un système triphasé. Nous trouvons de plus quatre volumes représentant un système triphasé ; l'une au moins des arêtes de chaque volume représente une solution solide :

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ et les deux solutions solides

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$)

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > n$)

$\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$)

d) Domaine tétraphasé : Il n'en existe qu'un seul :

$\text{CaO.FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO.3FeO.Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$

3° Réduction de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-(Fe,Mg)O}$.

Cette partie du diagramme, représentée figure 24 est composée de quatre tétraèdres ayant l'un des sommets au point B ($\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$). Cette représentation est l'aboutissement direct des études de dismutation de $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ en présence de CaO .

Considérons en effet la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$) à laquelle nous ajoutons progressivement des quantités croissantes de chaux. Le point figuratif du mélange se déplace sur une ligne $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}-\text{CaO}$. La solution

.../...

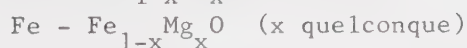
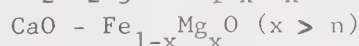
solide commence par se saturer en chaux, et, lorsque la saturation est atteinte, elle se dismuté avec formation de fer métal et de ferrite dicalcique. La solution solide s'enrichit alors en magnésie tandis que le point représentatif du mélange pénètre dans le domaine triphasé $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$). Lorsque le point figuratif atteint le plan $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, la solution solide cesse de se dismuter et l'addition de chaux ne modifie en rien la composition des phases présentes : on pénètre alors dans le domaine tétraphasé : $\text{Fe} - \text{CaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$.

Si nous ajoutons des quantités croissantes de chaux à une solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > n$), nous n'observons pas de dismutation et le point représentatif du mélange reste dans le plan à deux phases $\text{CaO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > n$) séparant les deux domaines triphasés : $\text{Fe} - \text{CaO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > n$) et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > n$).

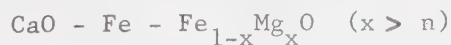
En résumé, cette partie du diagramme comprend :

a) Domaines monophasés : Fe , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaO (ayant dissous une toute petite quantité de solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) et la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

b) Domaines biphasés : Ce sont les arêtes du système et les plans passant par la solution solide et une autre phase :



c) Domaines triphasés : Outre les triangles dont l'un des côtés ne constitue pas une solution solide, nous observons trois domaines triphasés :



d) Domaine tétraphasé : Il n'en existe qu'un seul :



4° Cas des températures inférieures à 840°C.

Le système possède alors un second point caractéristique qui est le point C représentatif de la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression

..../...

d'oxygène est la même que celle du composé $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ à la température considérée, soit $p_C(T)$. Du point de vue pratique, nous avons vu que ce point C était extrêmement voisin du protoxyde de fer pur.

Considérons une solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n'$) à laquelle nous ajoutons des quantités croissantes de chaux, la température étant inférieure à 840°C . ; elle se dismute en Fe et $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et de ce fait, s'enrichit en magnésie. Lorsqu'elle atteint la composition $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, le point figuratif du mélange se trouve à l'intersection de la droite $\text{CaO}-\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et du plan $\text{Fe}-\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. Si on continue à rajouter de la chaux, le composé $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ se dismute à son tour en fer et ferrite dicalcique ; on pénètre alors dans le domaine à quatre phases $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. Lorsque tout le composé ternaire a disparu, le point représentatif du mélange se trouve alors dans le plan $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. En continuant à rajouter de la chaux, la solution solide se dismute en fer et ferrite dicalcique et l'on pénètre dans le domaine à trois phases : $\text{Fe} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($n' < x < n$) tandis que la solution solide s'enrichit en magnésie et tend vers la composition $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. Lorsque cette composition est atteinte, l'addition d'un excès de chaux n'amène plus aucune modification et l'on pénètre dans le domaine à quatre phases : $\text{Fe} - \text{CaO} - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$.

En Résumé, la description que nous avons donnée du système Fe-Mg-Ca-O aux températures supérieures à 840°C . s'applique aux températures inférieures avec de très légères modifications : il suffit de remplacer le FeO par le point C ($\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$) et d'ajouter au système :

- 1 domaine triphasé : $\text{Fe} - \text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n'$)
- 1 domaine tétraphasé : $\text{Fe} - \text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$

CHAPITRE 8 - LE SYSTEME Fe-Mg-Sr-O

A - ACTION DE SrO SUR LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe,Mg)O

1° Résultats expérimentaux

Nous avons vu que le protoxyde de fer pur se dismutait en présence d'oxyde de strontium suivant la réaction :



Cette réaction se produit également lorsque le protoxyde est en solution solide dans la magnésie, mais l'expérience montre qu'à une température donnée, il est toujours possible de trouver une teneur en magnésie de la solution solide au dessus de laquelle la dismutation du protoxyde ne se produit plus suivant la réaction (XX) avec formation de fer et de pentaferrite $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$, mais suivant la réaction (XXI) avec formation de fer et d'orthoferrite de strontium :



Soient p_A la pression d'oxygène du protoxyde de fer en solution solide dans la magnésie, p_B celle du pentaferrite de strontium $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ et p_C celle de l'orthoferrite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

L'enthalpie libre de la réaction (XX) est donnée par :

$$\Delta G_{20} = - \frac{15}{2} RT \log \frac{p_A}{p_B}$$

La réaction (XX) se produit dans le sens indiqué lorsque la pression d'oxygène du protoxyde de fer est supérieure à celle du ferite $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

L'enthalpie libre de la réaction (XXI) est donnée par :

$$\Delta G_{21} = - \frac{3}{2} RT \log \frac{p_A}{p_C}$$

La réaction (XXI) se produit tant que la pression d'oxygène du protoxyde de fer est supérieure à celle de l'orthoferrite de strontium. Pratiquement, $p_C(T)$ est faible et l'inégalité :

$$p_A(x,T) - p_C(T) < 0$$

.../...

ne se produit que pour des solutions solides très riches en magnésie.

Dans le système Fe-Mg-Sr-O, il existe donc deux solutions solides limites : l'une $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression d'oxygène est celle du pentaferrite de strontium $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ et l'autre $\text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$ beaucoup plus riche en magnésium, dont la pression d'oxygène est celle de l'orthoferrite de strontium $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. La composition de ces solutions solides dépend de la température (tableau XIV). La relation $r(T)$ est difficile à atteindre expérimentalement, mais peut être calculée, connaissant $p_A(x,T)$ et $p_C(T)$.

TABLEAU XIV						
$\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O} : p_A(n,T) - p_B(T) = 0$						
$t^\circ\text{C.}$	700	800	900	1000	1100	1200
$n \cdot 10^2$	37	28	24	17	13	9,5
$\text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O} : p_A(r,T) - p_C(T) = 0$						
$t^\circ\text{C.}$	700	800	900	1000	1100	1200
$r \cdot 10^2$	87	82	77	72	67,5	62,5

2° Conclusion

L'action de l'oxyde de strontium sur les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dépend de la température et de la teneur en magnésie de la solution solide. Le plan x vs T est partagé en trois régions (figure 26).

1° région : Pour les fortes teneurs en magnésie, le protoxyde de fer ne se dismute pas en présence d'oxyde de strontium.

Le schéma montre la présence des deux domaines triphasés $\text{Fe} - \text{SrO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > r$) et $\text{SrO} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > r$) séparés par le plan biphasé $\text{SrO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > r$).

2° région : Pour les teneurs en magnésie moyennes, le protoxyde de fer se dismute avec formation de fer métal et de ferrite bistrontique.

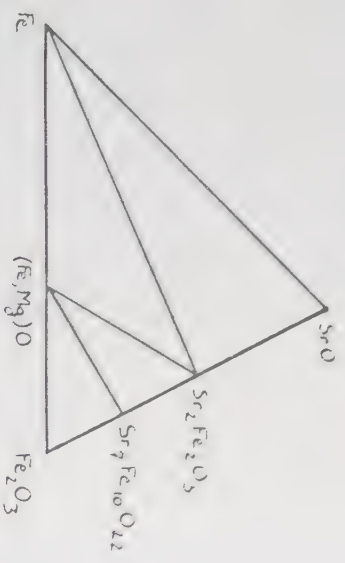
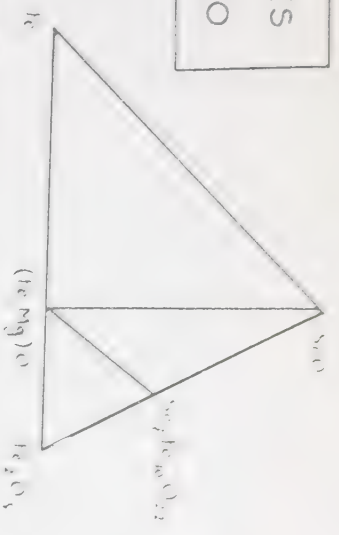
Le schéma montre la présence d'un domaine triphasé : $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($n < x < r$) et d'un domaine tétraphasé : $\text{Fe} - \text{SrO} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 -$

.../...

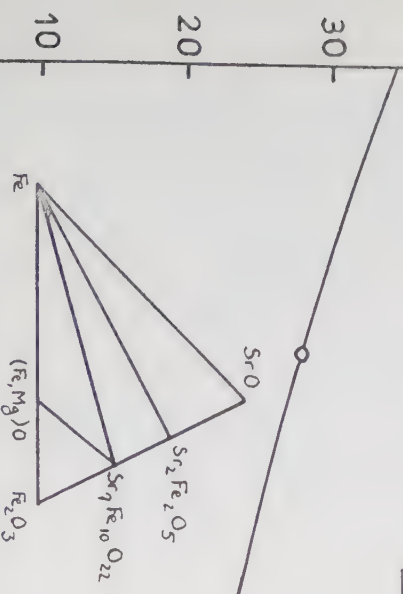
100 Mg
100 - Fe + Mg

FIG. 26 - ACTION DE SrO SUR LES
SOLUTIONS SOLIDES $(Fe,Mg)O$

1^{re} Région



2^e Région



3^e Région

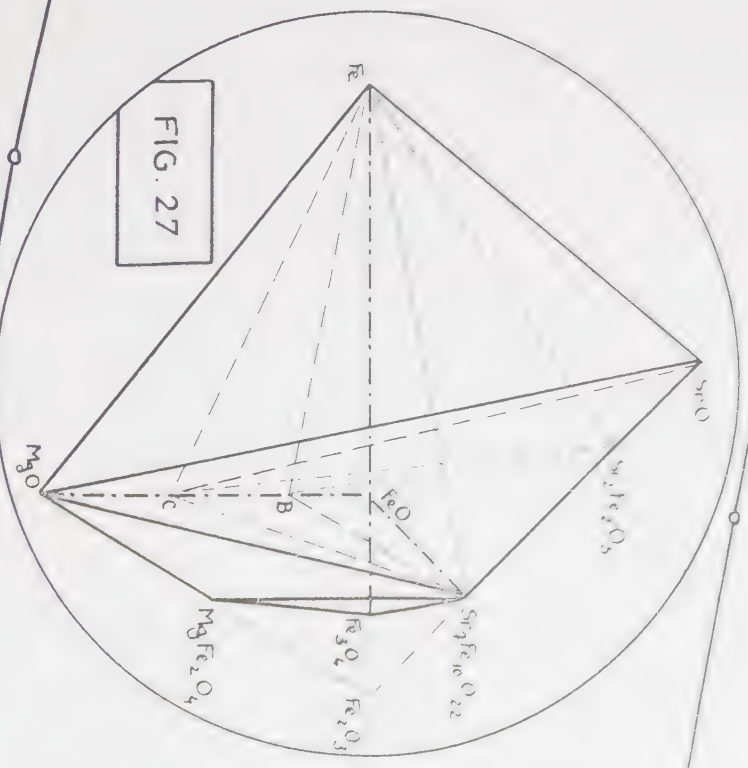


FIG. 27

800 900 1000 1100 $t, ^\circ C.$

$\text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$, ces deux domaines étant séparés par le plan $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$ dont la trace sur le schéma est la ligne $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Nous observons également un domaine triphasé $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($n < x < r$).

3° région : Pour les faibles teneurs en magnésie, le protoxyde de fer se dismute en fer métal et pentaferrite heptastrontique.

Le schéma montre la présence d'un domaine triphasé : $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$) et d'un domaine tétraphasé $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ séparés par le plan $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la trace sur le schéma est la ligne $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$.

B - LE DIAGRAMME Fe-Mg-Sr-O

1° Introduction

Ainsi que nous l'avons fait dans le cas du calcium, nous diviserons le tétraèdre $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SrO}$ en deux parties par un plan $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{FeO} - \text{MgO}$ et nous considérerons successivement la partie oxydée (côté magnétite) et la partie réduite (côté fer) du tétraèdre par rapport au plan.

La partie oxydée est très simple du fait de la non existence d'oxydes triples de fer (II), fer (III) et strontium. Elle comprend simplement un domaine triphasé, prisme à base trapézoïdale dont le sommet est le pentaferrite heptastrontique $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ et la base comporte les deux solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$.

L'intérieur du tétraèdre $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ne peut être atteint par un mélange $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. En soumettant un mélange $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$ à une atmosphère de vapeur d'eau pure, constamment renouvelée, on tombe sur un point du plan $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{MgFe}_2\text{O}_4$.

Le diagramme Fe-Mg-Sr-O comporte deux points caractéristiques : le point B représentatif de la solution solide $\text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la pression d'oxygène est celle du pentaferrite heptastrontique, et le point C, représentatif de la solution solide $\text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$ dont la pression d'oxygène est celle du ferite distrontique.

.... / ...

2° Réduction de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - (\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$

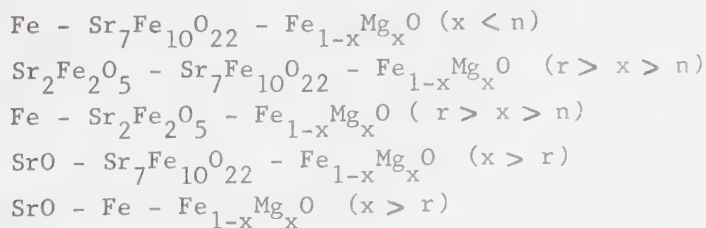
Cette partie du diagramme, représentée figure 27 est composée de sept tétraèdres dont deux ont un sommet en B, trois un sommet en C et les deux autres ont l'une des arêtes constituée par le segment BC.

Considérons une solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$) à laquelle nous ajoutons progressivement des quantités croissantes d'oxyde de strontium. Le point représentatif du mélange décrit la droite $\text{SrO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

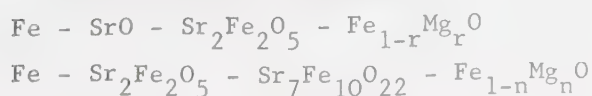
Au début, nous observons la dismutation du protoxyde de fer en $\text{Fe} + \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$; la solution solide s'enrichit en magnésie et le point représentatif du mélange se trouve dans le domaine triphasé $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$). Lorsque le point représentatif du mélange atteint le plan $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$, la solution solide est au point B et cesse de se dismuter. Toute addition d'oxyde de strontium réagit sur $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ pour donner $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et l'on pénètre dans le domaine tétraphasé $\text{Fe} - \text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$. Lorsque tout le pentaferrite a réagi, le point représentatif du mélange se trouve dans le plan $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ et l'addition d'oxyde de strontium amène de nouveau la dismutation de la solution solide en $\text{Fe} + \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; on pénètre dans le domaine triphasé $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($n < x < r$) tandis que la solution solide s'enrichit en magnésie. Lorsque sa composition atteint le point C, le point représentatif du mélange se trouve dans le plan $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$. L'addition d'oxyde de strontium n'amène alors plus aucune modification et l'on pénètre dans le domaine tétraphasé $\text{Fe} - \text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{SrO} - \text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$.

En résumé, sur les sept tétraèdres que comporte cette partie du diagramme, nous comptons :

a) Cinq domaines triphasés :



b) Deux domaines tétraphasés :



CHAPITRE 9 - LE SYSTEME Fe-Mg-Ba-O

A - ACTION DE BaO SUR LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe,Mg)O

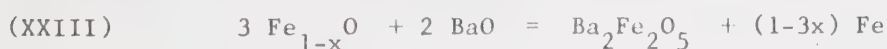
L'action de l'oxyde de baryum présente de grandes analogies avec celle de l'oxyde de strontium.

1° Résultats expérimentaux

Nous avons vu que le protoxyde de fer se dismutait en présence d'oxyde de baryum suivant la réaction :



Cette réaction se produit également lorsque le protoxyde de fer est en solution solide dans la magnésie, mais, comme dans le cas de l'oxyde de strontium, l'expérience montre qu'à une température donnée, il est toujours possible de trouver une teneur en magnésie de la solution solide au-dessus de laquelle la dismutation ne se produit plus suivant la réaction (XXII) avec formation de fer et de métaferrite mais suivant la réaction (XXIII) avec formation de fer et d'orthoferrite de baryum :



Soient p_A la pression d'oxygène du protoxyde de fer, p_B celle du métaferrite de baryum et p_C celle de l'orthoferrite.

$$\Delta G_{22} = - \frac{3}{2} RT \log \frac{p_A}{p_B}$$

$$\Delta G_{23} = - \frac{3}{2} RT \log \frac{p_A}{p_C}$$

La réaction (XXII) se produit lorsque

$$p_A(x,T) - p_B(T) > 0$$

La réaction (XXIII) se produit lorsque

$$p_A(x,T) - p_C(T) > 0$$

Nous avons vu, au chapitre 6, que la pression d'oxygène de l'orthoferrite de baryum, $p_C(T)$ était extrêmement faible. Pratiquement, la

.../...

réaction (XXIII) se produit même dans les solutions de protoxyde très diluées.

Théoriquement, lorsque $\Delta G_{23} > 0$, c'est-à-dire dans le cas de solutions solides $Fe_{1-x}Mg_xO$ très riches en magnésium, le protoxyde de fer, en présence de BaO, se dismute suivant la réaction (XXIV) :



Pratiquement, il n'est pas possible d'observer la dismutation du protoxyde de fer suivant la réaction (XXIV). Si nous appelons p_D la pression d'oxygène du diferrite heptabarytique, nous avons :

$$\Delta G_{24} = - 3 RT \log \frac{p_A}{p_D}$$

Le protoxyde de fer ne doit plus se dismuter lorsque

$$p_A(x,T) - p_D(T) > 0$$

Dans le système Fe-Mg-Ba-O, il existe donc trois solutions solides limites : l'une $Fe_{1-n}Mg_nO$ dont la pression d'oxygène est celle du métaferrite de baryum ; la seconde $Fe_{1-r}Mg_rO$ dont la pression d'oxygène est celle de l'orthoferrite de baryum ; la troisième $Fe_{1-s}Mg_sO$ dont la pression d'oxygène est celle du diferrite heptabarytique.

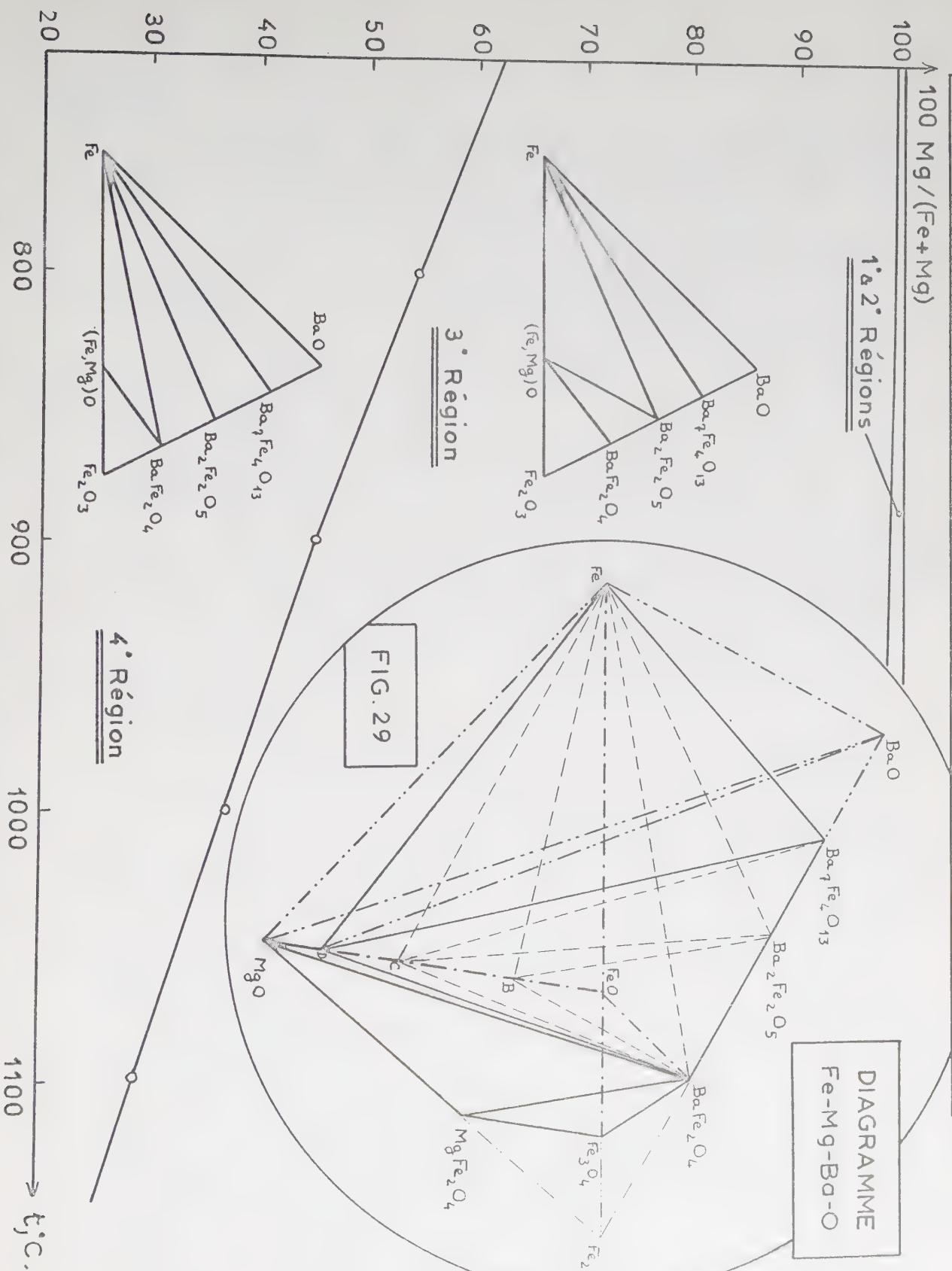
Les solutions solides $Fe_{1-r}Mg_rO$ et $Fe_{1-s}Mg_sO$ sont très voisines de MgO ; les relations $r(T)$ et $s(T)$ peuvent être calculées, mais ne peuvent pas être déterminées expérimentalement.

Le tableau XV donne n , r , s , en fonction de la température.

TABLEAU XV						
$Fe_{1-n}Mg_nO : p_A(n,T) - p_B(T) = 0$						
$T^{\circ} C.$	700	800	900	1000	1100	1200
$n.10^2$	64	54	45,5	37,5	29	21
$Fe_{1-r}Mg_rO : p_A(r,T) - p_C(T) = 0$						
$r.10^2$	99,36		98,40		97,80	
$Fe_{1-s}Mg_sO : p_A(s,T) - p_D(T) = 0$						
$s.10^2$	99,97		99,75		99,50	

.../...

FIG. 28 - ACTION DE BaO SUR LES SOLUTIONS SOLIDES (Fe, Mg)O



2° Conclusion

L'action de l'oxyde de baryum sur les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dépend de la température et de la teneur en magnésie de la solution solide.

Le plan x vs T est partagé en 4 régions : (figure 28)

1° région : Pour les teneurs excessivement fortes en magnésie, le protoxyde de fer ne se dismute pas en présence d'oxyde de baryum.

La section du tétraèdre Fe-Mg-Ba-O par un plan à Fe/Mg constant montre la présence de deux domaines triphasés : $\text{Fe} - \text{BaO} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x > s$) et $\text{BaO} - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

2° région : Pour les teneurs très fortes en magnésie, le protoxyde de fer se dismute en fer métal et diferrite heptabarytique.

La section du tétraèdre par un plan à Fe/Mg constant montre la présence d'un domaine tétraphasé $\text{BaO} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Fe} - \text{Fe}_{1-s}\text{Mg}_s\text{O}$ et d'un domaine triphasé $\text{Fe} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($s > x > r$) séparés par le plan triphasé $\text{Fe} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Fe}_{1-s}\text{Mg}_s\text{O}$ dont la trace sur le schéma est la ligne $\text{Fe} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$. On observe également le domaine triphasé $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($s > x > r$).

3° région : Pour les fortes teneurs en magnésie, le protoxyde de fer se dismute en fer métal et orthoferrite de baryum.

La section du tétraèdre par un plan à Fe/Mg constant montre la présence d'un domaine tétraphasé $\text{Fe} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$ et d'un domaine triphasé $\text{Fe} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r > x > n$) séparés par le plan $\text{Fe} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_{1-r}\text{Mg}_r\text{O}$ dont la trace sur le schéma est la ligne $\text{Fe} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. On observe également le domaine triphasé $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($r > x > n$).

4° région : Pour les faibles teneurs en magnésie, le protoxyde de fer se dismute en fer métal et métaferrite de baryum.

La section du tétraèdre par un plan à Fe/Mg constant montre la présence d'un domaine tétraphasé $\text{Fe} - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ et d'un domaine triphasé $\text{Fe} - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x < n$) séparés par le plan triphasé $\text{Fe} - \text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-n}\text{Mg}_n\text{O}$ dont la trace sur le schéma est la ligne $\text{Fe} - \text{BaFe}_2\text{O}_4$

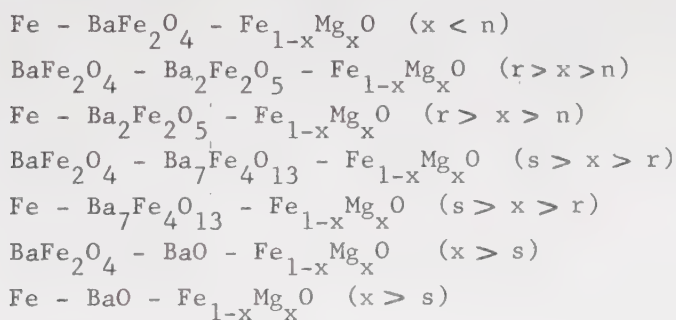
.../...

B - LE DIAGRAMME Fe-Mg-Ba-O

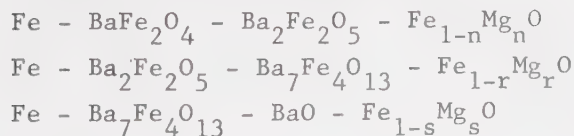
Comme dans le cas du strontium, la partie oxydée du tétraèdre Fe - Fe₂O₃ - MgO - BaO par rapport au plan BaFe₂O₄ - FeO - MgO est très simple du fait de la non existence d'oxydes triples de fer (II), fer (III) et baryum ; elle se compose d'un domaine triphasé comprenant le métaferrite BaFe₂O₄ et les deux solutions solides : (Fe,Mg)O et Fe₃O₄ - MgFe₂O₄. Le tétraèdre BaFe₂O₄ - MgFe₂O₄ - Fe₃O₄ - Fe₂O₃ est inaccessible à l'aide de mélanges H₂-H₂O.

Le diagramme Fe-Mg-Ba-O (figure 29) comporte trois points caractéristiques : B, C et D représentatifs des solutions solides respectives Fe_{1-n}Mg_nO, Fe_{1-r}Mg_rO et Fe_{1-s}Mg_sO. La partie du diagramme Fe-Mg-Ba-O côté fer par rapport au plan BaFe₂O₄-FeO-MgO comporte dix tétraèdres parmi lesquels nous comptons :

a) Sept domaines triphasés :



b) Trois domaines tétraphasés :



CONCLUSION

- - - - -

L'objet principal de notre travail correspond à l'étude du comportement du protoxyde de fer et des solutions solides protoxyde de fer-oxyde de magnésium au contact d'oxydes de calcium, strontium et baryum.

Nous avons cherché à expliquer pourquoi, suivant les cas, il se produit, soit une solution solide d'ions bivalents, soit une dismutation en fer métallique et oxyde double contenant des ions Fe^{+++} . Pour cela, il faut examiner les domaines de stabilité des différents oxydes doubles de fer (III) et des métaux de la colonne IIa (exception faite du béryllium (72) qui, en raison de sa trop petite dimension ne donne ni oxyde double, ni solution solide avec les ions Fe^{++} et Fe^{+++}). Les domaines de stabilité sont déterminés par l'étude de la pression d'oxygène.

Les plus riches en oxyde basique sont ceux dont la pression d'oxygène est la plus faible ; ce sont les plus stables vis à vis de la réduction. Le passage de Mg à Ca, de Ca à Sr, puis de Sr à Ba diminue la pression d'oxygène d'un ferrite déterminé. Il en résulte qu'à température et pression d'oxygène fixée, les oxydes favorisent les degrés d'oxydation supérieurs du fer dans l'ordre croissant: Mg, Ca, Sr, Ba.

- Avec le magnésium, le degré d'oxydation II du fer est stable. Le domaine d'existence des solutions solides (Mg,Fe)O s'accroît avec leur teneur en magnésie.

MgFe_2O_4 est le seul oxyde double de fer (III) et de magnésium. De structure spinelle, il donne des solutions solides en toutes proportions avec la magnétite. Il se réduit dans les atmosphères H_2 - H_2O pour donner une solution solide (Mg,Fe)O.

- Avec le calcium, la solution solide (Ca,Fe)O n'existe que dans des limites étroites.

Il n'existe que deux oxydes doubles dérivés de Fe_2O_3 : CaFe_2O_4 et $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. (CaFe_4O_7 n'est stable qu'entre 1120°C. et 1230°C.).

CaFe_2O_4 se réduit avec formation d'oxydes triples intermédiaires : $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ se réduit directement en fer métallique et oxyde de calcium. Sa pression d'oxygène est légèrement inférieure à celle du protoxyde de fer.

- Avec le strontium, la solution solide (Sr,Fe)O n'existe pratiquement pas.

.../...

Les oxydes doubles de fer (III) et de strontium sont :



La pression s'oxygène de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ est très légèrement inférieure à celle du protoxyde de fer ; celle de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ lui est très inférieure.

En présence d'air ($p_{\text{O}_2} = 0,21$ atmosphère), le degré d'oxydation IV du fer est stabilisé lorsque le rapport Sr/Fe est supérieur à 0,7.

- Avec le baryum, nous observons un comportement analogue à celui du strontium ; il existe quatre oxydes doubles de fer (III) et de baryum :



La pression d'oxygène de BaFe_2O_4 est comprise entre celle de $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ et celle de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; les pressions d'oxygène de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et de $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ sont inférieures à celle de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Le degré d'oxydation IV du fer peut être obtenu sous air, lorsque le rapport Ba/Fe est supérieur à 0,5.

Réactions de dismutation :

Le protoxyde de fer peut dissoudre un maximum de 15 % de chaux à la température de 1120°C. ; l'addition d'un excès de chaux le dismute en fer métal et ferrite bicalcique ($t > 840^\circ\text{C}.$) ou en fer métal et composé ternaire $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($700^\circ\text{C} < t < 840^\circ\text{C}.$).

En présence de SrO ou de BaO, le protoxyde de fer se dismute en fer métal et ferrite $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ ou BaFe_2O_4 .

La solution solide (Fe,Mg)O, en présence de CaO, se dismute en fer métal et ferrite dicalcique lorsque sa pression d'oxygène est supérieure à celle du ferrite dicalcique ; dans le cas contraire, on n'observe pas la dismutation.

En présence de SrO ou de BaO, la solution solide se dismute en fer métal et ferrite alcalino-terreux. Le ferrite formé dépend de la température et de la composition de la solution solide. Les solutions solides extrêmement riches en magnésie ne se dismutent pas.

Nous avons tracé les diagrammes quaternaires Fe-Mg-M-O ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) et mis en évidence le rôle particulier joué par les solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ dont la pression d'oxygène est égale à celle d'un ferrite alcalino-terreux.

A N N E X E

A - STRUCTURE DU COMPOSE : $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:

Quadratique : $a = 8,44_5 \text{ \AA}$, $c = 15,79 \text{ \AA}$.

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
2,806	2,810	3-0-0	1	1,907	1,909	4-1-3	1
2,670	2,671	3-1-0	10	1,855	1,860	4-0-4	1
2,633	2,633	0-0-6	5	1,812	1,818	4-1-4	1
2,505	2,513	1-0-6	4	1,748	1,750	3-2-6	4
2,385	2,382	3-1-3	3	1,593	1,588	3-3-6	2
2,255	2,256	0-0-7	5	1,584	1,580	5-1-3	4
2,207	2,212	3-1-4	8	1,552	1,553	5-0-4	6
2,112	2,110	4-0-0	8	1,529	1,527	5-1-4	5
1,978	1,982	4-1-2	6	1,512	1,513	2-2-9	5
1,948	1,959	4-0-3	2	1,475	1,479	2-0-10	6
1,940	1,937	2-1-7	2	1,455	1,457	5-2-4	2
1,907	1,909	4-1-3	1	1,404	1,408	6-0-0	4

B - STRUCTURE DU COMPOSE : $7\text{BaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$:

Quadratique : $a = 5,93 \text{ \AA}$, $c = 9,65 \text{ \AA}$

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
4,183	4,193	1-1-0	5	1,942	1,930	0-0-5	1
3,831	3,845	1-1-1	2	1,916	1,923	2-2-2	1
3,226	3,217	0-0-3	3	1,874	1,875	3-1-0	2
3,166	3,165	1-1-2	1	1,842	1,841	3-1-1	1
2,966	2,965	2-0-0	10	1,811	1,929	3-0-2	1
2,422	2,413	0-0-4	5	1,758	1,756	2-2-3	1
2,356	2,324	2-1-2	2	1,670	1,684	3-0-3	2
2,244	2,235	1-0-4	1	1,622	1,620	3-1-3	1
2,176	2,180	2-0-3	3	1,550	1,557	3-2-2	1
2,097	2,097	2-2-0	6	1,485	1,483	4-0-0	4
2,049	2,046	2-1-3	3	1,451	1,465	4-0-1	2
1,980	1,977	3-0-0	1				

C - STRUCTURE DU COMPOSE $7\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Orthorhombique : $a = 9,51 \text{ \AA}$, $b = 12,49 \text{ \AA}$, $c = 5,58 \text{ \AA}$

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
9,510	9,510	1-0-0	4	1,960	1,960	3-5-0	9
4,750	4,754	2-0-0	6	1,918	1,910	1-6-1	6
3,177	3,170	3-0-0	5	1,908	1,900	5-0-0	7
2,783	2,785	0-0-2	9	1,865	1,860	0-0-3	2
2,755	2,755	3-0-1	8	1,751	1,740	1-7-0	3
2,733	2,725	0-1-2	10	1,669	1,670	0-6-2	5
2,617	2,615	1-1-2	2	1,654	1,655	5-3-1	1
2,493	2,495	0-5-0	2	1,598	1,605	3-0-3	8
2,404	2,405	2-0-2	5	1,587	1,585	6-0-0	9
2,388	2,377	4-0-0	4	1,574	1,575	5-0-2	7
2,346	2,335	4-1-0	2	1,569	1,568	4-6-0	7
2,297	2,300	3-3-1	2	1,539	1,538	6-2-0	1
2,238	2,240	2-2-2	6	1,524	1,525	6-0-1	1
2,155	2,155	4-1-1	3	1,504	1,495	0-7-2	2
2,095	2,095	3-0-2	7	1,480	1,480	6-2-1	5
2,084	2,085	0-6-0	6	1,468	1,470	5-3-2	1

D - STRUCTURE DU COMPOSE : $2 \text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$:

Orthorhombique : $a = 8,50 \text{ \AA}$, $b = 10,34 \text{ \AA}$, $c = 7,80 \text{ \AA}$

$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
3,957	3,931	2-1-0	5	1,917	1,916	0-1-4	7
3,895	3,899	0-0-2	1	1,893	1,900	1-0-4	6
3,832	3,843	1-2-1	5	1,789	1,792	1-4-3	3
3,450	3,447	0-3-0	4	1,776	1,772	2-0-4	4
2,835	2,833	3-0-0	10	1,765	1,762	4-3-1	4
2,763	2,768	2-1-2	9	1,752	1,755	4-2-2	3
2,734	2,733	3-1-0	5	1,670	1,670	3-5-0	4
2,600	2,600	0-0-3	4	1,608	1,606	4-4-1	9
2,490	2,486	1-0-3	4	1,578	1,577	0-6-2	3
2,294	2,296	3-1-2	8	1,562	1,560	0-0-5	4
2,255	2,266	0-2-3	8	1,539	1,539	3-4-3	2
2,214	2,217	2-0-3	4	1,498	1,496	5-3-1	5
2,172	2,168	2-1-3	9	1,477	1,477	0-7-0	6
2,066	2,068	0-5-0	3	1,456	1,456	4-5-1	8
2,043	2,050	4-0-1	9	1,437	1,437	4-0-4	7
1,949	1,949	0-0-4	7	1,411	1,410	5-1-3	2

E - OXYDE DOUBLES DE FER (III) ET DE METAUX DES COLONNES Ia et IIa

Ce tableau donne la structure et les valeurs de $\log p_{O_2}$ (p_{O_2} en atmosphère) à 1000°C. Les pressions d'oxygène de $LiFeO_2$ et de $NaFeO_2$ à 1000°C. ont été calculées d'après la détermination calorimétrique de leur chaleur de formation (17). La valeur obtenue pour $LiFeO_2$ est confirmée par les travaux de GLEITZER (56). La pression d'oxygène de ces ferrites est comparable à celle de $Ba_2Fe_2O_5$. Nous pouvons penser que la réduction des ferrites de K, Rb et Cs est encore plus difficile, mais nous ne possédons aucune donnée thermodynamique à leur sujet.

Les rayons ioniques sont ceux calculés par PAULING.

Fe^{++}	0,75	Fe_2O_3 Rhomb.	Fe_3O_4 Spinelle			
Be^{++}	0,31					
Mg^{++}	0,65		$MgFe_2O_4$ Spinelle			
Ca^{++}	0,99	$(CaFe_4O_7)$ Hexagonal	$CaFe_2O_4$ Orthorh.		$Ca_2Fe_2O_5$ Orthorh. - 15,2	
Sr^{++}	1,13	$SrFe_{12}O_{19}$ Hexagonal		$Sr_7Fe_{10}O_{22}$ Orthorhom. - 14,9	$Sr_2Fe_2O_5$ Orthorh. - 15,5	
Ba^{++}	1,35	$BaFe_{12}O_{19}$ Hexagonal	$BaFe_2O_4$ Quadrat. - 15,1		$Ba_2Fe_2O_5$ Pérowsk. - 17,5	$Ba_7Fe_4O_{13}$ Quadrat. - 19,8
Li^+	0,60		$LiFe_5O_8$ Spinelle		$LiFeO_2$ Cubique - 17,1	
Na^+	0,95				$NaFeO_2$ - 17,9	
K^+	1,33	$KFe_{11}O_{17}$ Hexagonal			$KFeO_2$	

B I B L I O G R A P H I E

Détermination du fer métal

- (1) AUBRY J., MARION F. .- Chim. Anal. 41 - 401/7 - (1959)
AUBRY J., POIRSON G. .- Chim. Anal. 45 - 60/2 - (1963)
- (2) AUBRY J., BOURRET P., EVRARD (O.).- Chim. Anal. 45 - 449/51 - (1963)
- (3) AUBRY J., PERROT P. .- Chim. Anal. 47 - 177/9 - (1965)
- (4) BALABANOFF L., SCHMIDT E., SEEGER B. .- Zt. Anal. Chem. 204 - 107/10-(1964)
- (5) ETIENNE H. .- Thèse, Nancy (1960)
- (6) HABASKY M.G. .- Anal. Chem. 33 - 586 - (1961)
- (7) KRAFT G., FISCHER J. .- Zt. Anal. Chem. 197 - 217/21 (1963)
- (8) STOJNIĆ N. I. .- Zavodsk. Lab. 28 - 1068 - (1962)
- (9) TASANENKO I. T. .- Zavodsk. Lab. 24 - 1184 - (1958)
- (10) TKATCHENKO I.C., DAVIDENKO P. J., DOBRIANSKII A. V..- Zavodsk. Lab. 29 - 536/8 - (1963)
- (11) WAGNER A., STOLL N. .- Rev. Techn. Luxemb. 53 - 149/56 - (1962)
- (12) WAKAMATSU S. .- Tetsu to Hagane 47 - 612/16 - (1961)
(Résumé en Anglais)

Données thermodynamiques

- (13) BONNICKSON K.R..- J. Am. Chem. Soc. 76 - 1480/2 - (1954)
- (14) KING E.G..- J. Am. Chem. Soc. 76 - 5849/50 - (1954)
- (15) KUBASCHEWSKI O., EVANS E. .- La Thermochimie en Metallurgie.- Ed. Gauthier-Villars - Paris (1964)
- (16) ROSSINI F.D. et Coll. .- Selected Values of thermodynamic properties - (1952) - N.B.S. Circ. 500
- (17) KOEHLER M. F., BARANY F., KELLEY K.K. .- U.S. Bur. of Mines, Rep Invest. n° 5711 - (1961). 14 pages

Système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

- (18) BATTI P. .- Chem. e Ind. (Milan) 38 - 864/6 - (1956)
- (19) BERTAUD F., BLUM P., LAGNERES A.- Compt. Rend. 244 - 2944/6 - (1957)
Acta Cryst. 12 - 149/59 - (1959)
- (20) BURDESE A. .- La Ricerca Scient. 22 - 259/64 - (1952)
- (21) CHESSIN H., TURKDOGAN E.T..- J. Am. Ceram. Soc. 45-597/9-(1962)
- (22) CIRILLI V., BRISI C. .- Ann. Chem. (Rome) - 43 - 779/88 - (1953)
- (23) CIRILLI V., BURDESE A. .- La Ricerca Scient. 21 - 1185 - (1951)
- (24) DESCHER B. F., KASPER J.S. .- Acta Cryst. 9 - 981 - (1956)
Acta Cryst. 10 - 332/7 - (1957)
- (25) EDSTROM O. .- Jernkontorets Ann. 140 - 101/15 - (1956) (en Anglais)
Jernkontorets Ann. 142 - 401/66 - (1958)
- (26) PHILIPS B., MUAN A. .- J. Am. Ceram. Soc. 42 - 413 - (1959)
- (27) a/ TAVASCI B., MULAS G. .- Chem. e Ind. (Milan) 35 - 551/8 - (1953)
b/ MALQUORI G., CIRILLI V. .- " " " " " 35 - 737 - (1953)
c/ TAVASCI B., MULAS G. .- " " " " " 35 - 798 - (1953)
- (28) WHITE J., GRAHAM R., HAY R. .- J. Iron Steel Inst. 131 - 97/111 (1935)

Equilibres de réduction

- (29) BURDESE A. .- La Metall. Italiana 44 - 313 - (1952)
- (30) CHUFAROV G. I., LEONT'EV L. I. .-
(a) Zhur. Neorg. Khim. 9 - 25/8 - (1964)
(b) Dokl. Akad. Nauk SSSR - 154 - 881/2 - (1964)
(c) Zhur. Neorg. Khim. 10 - 543/5 - (1965)

....

- (31) a/ CIRILLI V. .- La Ricerca Scient. 17 - 942/5 - (1947)
 b/ CIRILLI V., BURDESE A. .- La Metall. Italiana 44 - 371/5-(1952)
 (32) MALQUORI G., CIRILLI V. .- Gazz. Chim. Ital. 75 - 137/56 - (1945)
 La Ricerca Scient. 15 - 297 - (1945)
 (33) SCHENCK R., FRANZ H., WILLECKE H. .- Z. Anorg. Allg. Chem. 184 - 16/31-(1929)
 SCHENCK R., LAYMANN A., JENCKEL E. .- Z. anorg., Allg. Chem. 235-65/76-(1938)

Diagrammes Fe-Ca-O

- (34) ALLEN W.C., SNOW R.B. .- J. Am. Ceram. Soc. 38 - 264/80 - (1955)
 (35) a/ BURDESE A., BRISI C. .- La Ricerca Scient. 22 - 1564/7 - (1952)
 b/ BURDESE A., - La Ricerca Scient. 24 - 1204/18 - (1954)
 c/ BURDESE A., LUCCO M. .- La Metall. Ital. 52 - 710/5 - (1960)
 (36) a/ BURDESE A.- La Ricerca Scient. - 24 - 782 - (1954)
 b/ CIRILLI V., BURDESE A.- Atti Acad. Sci. Torino 86-46/57-(1952)
 c/ CIRILLI V., BURDESE A. .- Proc. Int. Symp. React. Solids. Goteborg (1952)
 II°part. 867/79
 (37) a/ CROOK W.J. .- J. Am. Ceram. Soc. 22 - 313 - (1940)
 b/ KORBER F., OELSEN W. .- Stahl u. Eisen 60 - 949 - (1940)
 (38) HAY R., WHITE J. .- J. Iron Steel Inst. 142 - 211 - (1940)
 (39) HOLMQUIST S.B. .- Nature (Londres) 185 - 604 - (1960)
 (40) LARSON H., CHIPMAN J. .- Trans. A.I.M.E. 197 - 1089/96 - (1953)
 " " " 200 - 759/62 - (1954)
 (41) OFFROY C.- Thèse, Nancy, (1962)
 (42) PETTERSSON H. .- Jernkontorets Ann. 130 - 653/63 - (1946)
 (43) PHILIPS B., MUAN A. .- J. Am. Ceram. Soc. 41 - 445 - (1958)
 Trans. A.I.M.E. - 218 - 1112/8 - (1960)
 (44) TROMEL G., JAGER W., SCHURMANN E. .- Arch. Eisenhüttenwesen 26 - 687/700 -
 (1955)
 (45) TURKDOGAN E.T. .- Trans A.I.M.E. 221 - 546/53 - (1961)
 (46) TURKDOGAN E. T. .- Trans A.I.M.E. 221 - 1090/5 - (1961)
 (47) ZUR STRASSEN H., SCHMIDT CH. - Tonind. Zt. Keram. Rundschau 86 - 222/6-(1962)

Système Fe₂O₃-SrO

- (48) BATTI P. .- Ann. Chim. (Rome) 52 - 941/61 - (1962)
 (49) BRISI C. .- Ann. Chim. (Rome) 51 - 1399/403 - (1961)
 (50) FORESTIER H. - Compt. Rend. 192 - 842/5 - (1931)
 (51) KANAMORI J. .- J. Appl. Phys. Suppl. 31 - 143 - (1960)
 (52) MASSAZZA F., FADDA R. .- Ann. Chim. (Rome) 54 - 95/102 - (1964)
 (53) TARTE P. .- Rev. Chim. Minérale 1 - 425/38 - (1964)
 (54) WATANABE H. .- Nippon Kinzoku Gakkaï 18 - 588/91 - (1954)
 Chem. Abstr. 52 - 13591d - (1958)

Système Fe-Ba-O

- (55) ADELSKOELD V. .- Ark. Kemi, Mineral. Geol. 12A - 1 - (1938)
 (56) AUBRY J., GLEITZER C. .- 16° Congr. Intern. Chim. pure et appl. Mem sect.
 Chim. Minérale 97/9 (Paris, 1957)
 GLEITZER C. .- Thèse, Nancy (1959)
 (57) BATTI P. .- Ann. Chim. (Rome) 50 - 1461/78 - (1960)
 (58) BATTI P. .- Ann. Chim. (Rome) 51 - 1318/39 - (1961)
 (59) BRAUN P.B. .- Philips Res. Repts 12 - 491/548 - (1957)
 Nature (Londres) 170 - 708 - (1952)
 (60) ERCHAK M., FRANKUCHEN I., WARD R.- J. Am. Chem. Soc. 68-2085/93 (1946)
 (61) GELLER S. .- Acta Cryst. 8 - 394 - (1955)

.../...

- (62) GOTO Y., TAKADA T. .- J. Am. Ceram. Soc. 43 - 150/3 - (1960)
- (63) GRADNER W.R., DANIELSON G.C. .- Phys. Rev. 93 - 46 - (1954)
- (64) MASSAZZA F. .- Ann. Chim. (Rome) 53 - 996/1001 - (1963)
- (65) MASSAZZA F. .- Ann. Chim. (Rome) 52 - 51/8 - (1962)
- (66) OKAZAKI C., MORI S.- a/ Natl. Techn.Rept Jap. 1 - 23/30 -(1955)
 b/ " " " " 7 - 21/7 -(1961)
 c/ J. Phys. Soc. Japan 16 - 119 - (1961)
- (67) POPOV K. .- Tr. Leningr. Politekn. Inst. 225 - 102/35 - (1964)
- (68) RATHENAU G. W. .- Rev. Mod. Phys. 25 - 295 - (1953)
- (69) WENT J.J. - a/ Philips Techn. Rev. 13 - 361/71 - (1951)
 b/ " " " 14 - 33 - (1952)
 c/ Phys. Rev. 86 - 424/5 - (1952)
- (70) ZIOLOWSKI Z.- Prace Inst Hutniczyck. 12 - 193/7 - (1960)
 Chem. Abstr. 55 - 20569a - (1961)
- (71) ZIOLOWSKI Z. .- Prace Inst. Hutniczyck. 14 - 155/63 - (1962)
 Chem. Abstr. 57 - 15867i - (1962)

Système Fe-Mg-Ca-O

- (72) AUBRY J., GLEITZER C., OFFROY C., BERTHET A. .- Bull.Soc. Chim. Fr.1151/4
- (73) BERTHET A.- Thèse, Nancy (1963) (1965)
- (74) BRISI C., BURDESE A.- La Ricerca Scient. 22 - 434/8 - (1952)
- (75) FISCHER W.A., SPITZER H. .- Arch. Eisenhuttenwesen 29-611/7-(1958)
- (76) Solutions solides FeO-MgO :
 a/ BRYNESTAD K., FLOOD H. .- Z. Elektrochem. 62 - 953 - (1958)
 b/ ENGELL H. J. .- Z. Physik. Chem. 35 - 192/5 - (1962)
 c/ HAHN W.C., MUAN A. .- Trans A.I.M.E. 224 - 416 - (1962)
 d/ SHASHKINA A. V., GUERACIMOV Y. I. - Zhur. Fiz..Khim. 27-399/410-(1953)
 e/ SCHEPETKIN A. A., CHUFAROV G.I. .- Dokl. Akad. Nauk SSR 152 -
 124/6 - (1963)
 f/ SCHMALL W., FRISCH B., STOCK G.,- Arch. Eisenhuttenwesen 32 - 297/302
 (1961)
 g/ TIKKANEN M.H., MAKONEN R. .- 5° Intern.Symp. on React.of Solids
 313/20 (Munich, 1964)

(77) Diagrammes Fe-Mg-O

- a/ BLACKMAN L.C.F. .- J.Am.Ceram.Soc. 42 - 143-(1959)
- b/ COCCO P., BATTI P. .- Ann. Chim. (Rome) 48 - 608 - (1958)
- c/ PALADINO A.E. .- J. Am. Ceram. Soc. 43 - 182 - (1960)
- d/ PHILIPS B., MUAN A. .- Trans A.I.M.E. 224 - 416 - (1962)
- e/ REYNEN P. .- 5° Intern.Symp. on React. of Solids 561/71 (Munich,1964)
- f/ SCHENCK H., PFAFF W.- Arch. Eisenhuttenwesen 32-741/51-(1961)
- g/ WOODHOUSE D., WHITE J. .- Trans. Brit. Ceram. Soc. 56 - 569 - (1957)
- (78) Système Fe₂O₃-CaO-MgO
 a/ BEREZHNOI A. S. .- Zhur. Prikl. Khim. 21 - 717/31 - (1948)
 b/ FORD W.F., WHITE J. .- Refractories J. 34 - 171/4 - (1958)
 c/ NISCHIO T., MOTCKI K. .- J. Ceram. Ass. Japan 69 - 43/52 - (1961)
 d/ WHITE J. .- J. Iron Steel Inst. 200 - 611/21 - (1962)

Vu et Approuvé

Nancy le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy le

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de

l'Université

P. IMBS

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

FERROELECTRICITE ET STRUCTURE CRISTALLINE

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 15 Février 1966
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 176 E.N.S.I.C. Editeur
1er trimestre 1966

